

ДОКЛАДЫ

АКАДЕМИИ НАУК СССР

ВЫХОДЯТ ТРИ РАЗА В МЕСЯЦ

Редакционная коллегия: акад. Л. А. Арцимович, акад. А. Г. Бетехтин, акад. С. А. Векшинский, акад. Б. А. Казанский, акад. А. Н. Колмогоров (зам. главного редактора), акад. С. А. Лебедев, акад. А. И. Опарин (главный редактор), акад. Е. Н. Павловский, акад. Л. И. Седов, акад. Н. М. Страхов, акад. А. Н. Фрумкин (зам. главного редактора)

28-й ГОД ИЗДАНИЯ

1960

ТОМ 132, № 5

СОДЕРЖАНИЕ

МАТЕМАТИКА

	Стр.
С. Я. Альпер. Об ε -энтропии некоторых классов функций	977
А. Архангельский. О совпадении размерности $\text{ind } G$ и $\dim G$ для локально бикомпактных групп	980
К. И. Бабенко. О приближении одного класса периодических функций многих переменных тригонометрическими многочленами	983
Г. В. Вирабян. О спектре одного оператора и о задаче Дирихле для уравнения $\square^2 u + 4 \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} \square u + 2 \frac{\partial^2 u}{\partial t^4} = f(x, y, z, t)$	986
С. А. Гальперн. Лакуны негиперболических уравнений	990
М. М. Джрбашян и Р. М. Мартirosян. К общей теории биортогональных ядер	994
Л. Е. Евтушик. Производная Ли и дифференциальные уравнения поля геометрического объекта	998
В. Кабайла. О некоторых задачах интерполяции в классе H_p при $p < 1$	1002
М. Б. Капилевич. О смешанных краевых задачах для сингулярных уравнений гиперболического типа	1005
Н. М. Коробов. Свойства и вычисление оптимальных коэффициентов	1009
А. Ф. Лаврик. К бинарным гипотезам теории простых чисел по методу И. М. Виноградова	1013
В. И. Лебедев. Оценка погрешности метода сеток для двумерной задачи Неймана	1016
А. Ф. Леонтьев. О выпуклости области регулярности решения дифференциального уравнения бесконечного порядка	1019
В. Э. Лянце. Условия замкнутости сужения самосопряженного оператора	1023
М. А. Наймарк. О тензорном произведении представлений дополнительной серии собственной группы Лоренца	1027
С. П. Новиков. О некоторых задачах топологии многообразий, связанных с теорией пространств Тома	1031
Б. Пасынков. О совпадении различных определений размерности для локально бикомпактных групп	1035
Ю. Л. Родин. О задаче Римана на замкнутых римановых поверхностях	1038
И. М. Соболев. Точная оценка погрешности многомерных квадратурных формул для функций класса S_p	1041
Б. В. Шабат. К теории квазиконформных отображений в пространстве	1045

- Т. М. Николаева. О строении алгоритма независимого грамматического анализа русского языка 1049

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

- Л. А. Халфин. О связи между законом распада и моментом первого порядка энергетического распределения 1054

ФИЗИКА

- Д. Н. Зубарев. К теории сверхпроводимости 1055

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

- Л. Ф. Верещагин, В. А. Галактионов, А. А. Семерчан и В. Н. Слесарев. Аппаратура высокого давления и высокой температуры с коническими пуансонами 1059

ГЕОФИЗИКА

- К. И. Грингауз, В. Г. Курт, В. И. Мороз и И. С. Шкловский. Ионизованный газ и быстрые электроны в окрестности Земли и в межпланетном пространстве 1062

ХИМИЯ

- Н. В. Аксельруд. Правило постоянства произведения активностей простых (гидратированных) ионов металла и гидроксоионов в гетерогенной системе $M^{n+} - M(OH)_{n+m}^{m-} - M(OH)_n - H_2O$ 1067
- А. А. Гринберг и Ю. Н. Кукушкин. О кинетике гидролиза некоторых комплексных соединений Pt (IV) 1071
- М. Г. Журавлева, Г. И. Чуфаров и Д. З. Брайнина. Восстановление феррита марганца водородом и графитом. 1074
- Л. И. Захаркин и В. В. Корнева. Некоторые превращения циклодекатриена-1,5,9 1078
- А. К. Зефинова, Н. Н. Тихомирова и А. Е. Шилов. О строении некоторых продуктов взаимодействия алюминийалкилов с производными титана (IV) 1082
- И. И. Корнилов, Л. И. Пряхина и О. В. Ожимкова. Влияние фактора времени на характер диаграммы состав — жаропрочность сплавов пятикомпонентной системы Ni — Cr — W — Ti — Al 1086
- А. П. Крешков, Л. Н. Быкова и Н. А. Мхитарян. Потенциометрический метод титрования кислот четвертичными аммониевыми основаниями 1090
- Э. Г. Перевалова и О. А. Несмеянова. Получение диферроценила по реакции Ульмана 1093
- А. А. Петров и В. А. Кормер. О присоединении литийдиалкилфосфидов к винилацетиленовым углеводородам 1095
- А. Д. Петров, Е. А. Чернышев и Ли Гуан-лиан. Взаимодействие кремнегидридов с α - и β -хлорнафталинами и n -дихлорбензолом. Пиролиз этилхлорсиланов в присутствии хлористых арилов 1099
- В. И. Петросян, Р. В. Косырева, А. Д. Степухович и Г. В. Шулькевич. О составе продуктов и кинетике инициированного добавками окиси этилена крекинга бутанов 1103
- А. В. Семеновский, В. А. Смит и В. Ф. Кучеров. О механизме циклизации псевдоиона 1107
- Д. В. Сокольский и Л. П. Дунина. Сравнительное гидрирование пропиоловокислого натрия на катализаторах Pt, Pd, Ni 1111
- Викт. И. Спицын и В. Я. Кабанов. Исследование механизма образования высокомолекулярных соединений вольфрама дилатометрическим и спектрофотометрическим методами 1114
- М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, Т. М. Ушакова и Б. В. Лопатин. Виниловые соединения в диеновом синтезе. Стереоспецифическая направленность диенового синтеза виниларилловых эфиров с цикlopentadiеном в зависимости от температуры 1118

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- М. С. Белецкий и М. И. Ерусалимский. О механизме защиты магния от окисления 1122
- В. М. Белоусов, Я. Б. Гороховатский, М. Я. Рубаник и А. В. Гершингорина. Каталитическое окисление пропилена и акролеина на медном контакте 1125
- Б. Б. Брандт и А. И. Розловский. Взрывной распад закиси азота 1129

В. М. Грязнов, В. И. Шимулис и В. Д. Ягодовский. Влияние адсорбции паров бензола на электропроводность прозрачных пленок платины различной поверхностной плотности	1132
В. А. Кронгауз и Х. С. Багдасарьян. Перенос энергии возбуждения и сенсбилизация химических реакций при радиолизе растворов органических дисульфидов	1136
С. Д. Левина, К. П. Лобанова и Н. А. Платэ. Электрические свойства систем, состоящих из полимеров и металлов	1140
Д. П. Тимофеев и И. Т. Ерашко. Зависимость коэффициента диффузии от величины адсорбции на активных углях	1144
К. С. Шифрин и А. Я. Перельман. Кинетика перегонки в переохлажденной системе	1148
С. Г. Энтелис, К. С. Казанский и Н. М. Чирков. Термодинамика протонизации изобутилена	1152

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

П. Г. Маслов. Некоторые физические характеристики алкилпроизводных бензола	1156
--	------

ГЕОЛОГИЯ

И. Т. Журавлева, Л. Н. Репина и В. В. Хоментовский. Непрерывный карбонатный разрез ленского яруса нижнего кембрия Алтае-Саянской горной страны и его палеонтологическая характеристика	1160
Н. Г. Устинов. Строение и условия накопления продуктивных терригенных отложений горизонта Д-1 Туймазинского нефтяного месторождения	1163

ГИДРОГЕОЛОГИЯ

Е. Ф. Станкевич. О формировании солевого состава воды, закачиваемой в нефтеносные пласты	1167
--	------

ГЕОХИМИЯ

С. М. Гращенко, Д. С. Николаев, Л. Б. Колядин, Ю. В. Кузнецов и К. Ф. Лазарев. Концентрация радия в водах Черного моря	1171
С. В. Летунова. Сезонные изменения содержания витамина В ₁₂ в иловых отложениях стоячих водоемов	1173

ГИСТОЛОГИЯ

Ю. В. Наточин, Т. В. Крестинская и А. А. Бронштейн. Локализация действия дезоксикортико стерона в нефроне почки млекопитающих	1177
---	------

ГЕНЕТИКА

С. И. Алиханян, Т. С. Ильина и Н. Д. Ломовская. Доказательство генетической трансдукции у актиномицетов	1179
В. И. Свинов. Формообразовательные процессы в посевах риса в пойме и дельте Волги	1183

ЭКОЛОГИЯ

И. Б. Бирман. О сроках формирования годовых колец на чешуе тихоокеанских лососей и темпе роста горбуши	1187
Н. В. Тимофеев-Ресовский, Е. А. Тимофеева-Ресовская, Г. А. Милютин и А. Б. Гецова. Коэффициенты накопления пресноводными организмами радиоактивных изотопов 16 различных элементов и влияние комплексона ЭДТА на некоторые из них	1191

МИКРОБИОЛОГИЯ

Г. К. Саев, Ат. Т. Илков, К. Ив. Марков, К. Г. Колчаков. Фиксация C ¹⁴ O ₂ пенициллиноустойчивыми стафилококками	1195
--	------

БИОФИЗИКА

Л. Ф. Помазанская. Влияние общего рентгеновского облучения на активность кислой и щелочной фосфатаз мозга, печени и селезенки крыс	1197
Ст. Робев и Св. Тодоров. Исследование влияния N-фенилбензамидина, N-фенил-2-фураминидина и N-фениламинидина тиофен-2-карбоновой кислоты на лучерезистентность бактериальных суспензий B. anthracis, B. cereus, Cand. albicans и Staphylococcus aureus при облучении гамма-лучами Co ⁶⁰	1201

Г. Е. Фрадкин и Ю. П. Винецкий. Характер повреждения бактериофага T_4 , инактивированного гамма-излучением	1204
--	------

БИОХИМИЯ

Г. П. Раменская, И. Б. Збарский и Л. С. Мильман. Нуклеиновые кислоты шелкоотделительных желез тутового шелкопряда	1206
---	------

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МОРФОЛОГИЯ

Л. В. Ахабадзе. Распределение рибонуклеиновой кислоты при заживлении раны в поврежденном миокарде крысы	1210
---	------

ФИЗИОЛОГИЯ

С. М. Верещагин и И. А. Сытинский. Действие гамма-аминомасляной кислоты и бета-аланина на двигательную деятельность и биоэлектрическую активность ганглиев аннелид	1213
З. Н. Шмидт. К механизму измерений проницаемости биологических барьеров при снижении атмосферного давления	1216

ПАЗИТОЛОГИЯ

Е. М. Карманова. К расшифровке цикла развития нематоды <i>Diostophyme renale</i> (Goeze, 1782) — паразита почек хищных млекопитающих и человека	1219
---	------

CONTENTS

MATHEMATICS

	Pages
S. J. Al'per. ϵ -Entropy of certain classes of functions	977
A. Arkhangel'skii. Dimensionality coincidence between $\text{ind } G$ and $\text{dim } G$ for locally bicomact groups	980
K. I. Babenko. Approximation of a certain class of periodical functions of many variables by trigonometric polynomials	983
G. V. Virabian. The spectrum of a certain operator and Dirichlet's problem for equation $\square^2 u + 4 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \square u + 2 \frac{\partial^4 u}{\partial t^4} = f(x, y, z, t)$	986
S. A. Halpern. Lacunes of non-hyperbolic equations	990
M. M. Dzhrbashian, R. M. Martirosian. On the general theory of biorthogonal kernels	994
L. E. Evtushik. Lie derivative and differential equations of the field of a geometric object	998
V. Kabaila. Some interpolation problems in the H_p class for $p < 1$	1002
M. B. Kapilevich. Mixed boundary value problems for singular hyperbolic equations	1005
N. M. Korobov. Properties and calculation of optimal coefficients	1009
A. F. Lavrik. On the binary hypotheses in the theory of primes according to I. M. Vinogradov	1013
V. I. Lebedev. Evaluation of the error involved in the method of nets for Neuman's two-dimensional problem	1016
A. F. Leontiev. Concavity of the region in which the solution of an infinite order differential equation is regular	1019
V. E. Liantse. Conditions for the closeness of the contraction of a self-adjoint operator	1023
M. A. Naimark. On the tensor product of the representations of Lorenz's characteristic group supplementary series	1027
S. P. Novikov. Some problems in the topology of manifolds, connected with the theory of Toma spaces	1031
B. Pasynkov. Concurrence of different definitions of dimensionality for locally bicomact groups	1035
Iu. L. Rodin. Riemann's problem on closed Riemannian surfaces	1038
I. M. Sobol'. Accurate estimate of the error of multidimensional quadrature formulae for S_p functions	1041
B. V. Shabat. On the theory of quasiconformal mappings in space	1045

- T. M. Nikolaeva. On the structure of the algorithm for an independent grammatical analysis of the Russian language 1049

MATHEMATICAL PHYSICS

- L. A. Khalfin. Relationship between the law of decay and the first order moment of energy distribution 1051

PHYSICS

- D. N. Zubarev. On the superconduction theory 1055

TECHNICAL PHYSICS

- L. F. Vereshchagin, V. A. Galaktionov, A. A. Semerchan, V. N. Slesarev. High pressure and high temperature apparatus with conical dies 1059

GEOPHYSICS

- K. I. Gringauz, V. G. Kurt, V. I. Moroz, I. S.¹ Shklovskii.² Ionized gas and high energy electrons in the vicinity of the Earth and in the interplanetary space 1062

CHEMISTRY

- N. V. Achsel'rud. The constancy of the activity product for simple (hydrated) metal ions and hydroxyl ions in the $M^{n+} - M(OH)_{n+m}^{m-} - M(OH)_n - H_2O$ heterogeneous system 1067
- A. A. Grinberg, Iu. N. Kukushkin. The hydrolysis kinetics of some complex compounds of Pt(IV) 1071
- M. G. Zhuravleva, G. I. Chufarov, D. Z. Brainina. Reduction of magnesium ferrite by hydrogen and graphite 1074
- L. I. Zakharkin, V. V. Korneva. Some transformations of cyclododecatriene-1,5,9 1078
- A. K. Zefirova, N. N. Tikhomirova, A. E. Shilov. The structure of some products formed in the reaction of aluminium alkyls with titanium halides 1082
- I. I. Kornilov, L. I. Priakhina, O. V. Ozhimkova. The influence of the time factor on the composition-heat resistance diagram of five-component Ni—Cr — W—Ti — Al alloys 1086
- A. P. Kreshkov, L. N. Bykova, N. A. Mkhitarian. A potentiometric method for the titration of acids by quaternary ammonium bases 1090
- E. G. Perevalova, O. A. Nesmeyanova. Production of diferrocenyl according to Ulman 1093
- A. A. Petrov, V. A. Kormer. Addition of lithium dialkylphosphides to vinyl-acetylene hydrocarbons 1095
- A. D. Petrov, E. A. Chernyshev, Li Guan-lian. Interaction of silicon hydrides with α - and β -chloronaphthalene and *n*-dichlorobenzene. Pyrolysis of ethylchlorosilanes in the presence of aryl chlorides 1099
- V. I. Petrosian, R. V. Kosyreva, A. D. Stepukhovich, G. V. Shul'kevich. The composition of the products and the kinetics of butane cracking initiated by adding ethylene oxide 1103
- A. V. Semenovskii, V. A. Smith, V. F. Kucherov. The mechanism of pseudoionone cyclization 1107
- D. V. Sokol'skii, L. P. Dunina. Comparative hydrogenation of sodium propylate on Pt, Pd and Ni catalysts 1111
- Vict. I. Spitsyn, V. J. Kabanov. An investigation of the mechanism of formation of high molecular tungsten compounds by dilatometric and spectrophotometric methods 1114
- M. F. Shostakovskii, A. V. Bogdanova, T. M. Ushakova, B. V. Lopatin. Vinyl compounds in diene synthesis. The stereospecific directivity of the diene synthesis of vinyl aryl esters with cyclopentadiene, as dependent on temperature . . 1118

PHYSICAL CHEMISTRY

- M. S. Beletskii, M. I. Erusalimskii. The mechanism of spontaneous protection of magnesium against oxidation 1122
- V. M. Belousov, J. B. Gorokhovatskii, M. J. Rubanik, A. V. Gershingorina. Catalytic oxidation of propylene and acrolein on copper 1125
- B. B. Brandt, A. I. Rozlovskii. Explosive decomposition of nitrous oxide. . . 1129
- V. M. Griaznov, V. I. Shimulis, V. D. Jagodovskii. The effects of benzene vapour adsorption on the electric conductivity of platinum films of various surface density 1132

V. A. Krongaus, Kh. S. Bagdasarian. Excitation energy transfer and sensibilization of chemical reactions on the radiolysis of organic disulphide solutions . .	1136
S. D. Levina, K. P. Lobanova, N. A. Plate. Electric properties of systems composed of polymers and metals	1140
D. P. Timofeev, I. T. Erashko. Variation of the diffusion coefficient with the quantity of adsorption on activated charcoal	1144
K. S. Shifrin, A. J. Perel'man. Distillation kinetics in a supercooled system	1148
S. G. Entelis, K. S. Kazanskii, N. M. Chirkov. The thermodynamics of isobutylene protonization	1152

CHEMICAL TECHNOLOGY

P. G. Maslov. Some physical characteristics of the alkyl derivatives of benzene	1156
---	------

GEOLOGY

I. T. Zhuravleva, L. N. Repina, V. V. Khomentovskii. The continuous carbonaceous section of the Lensky stage of the Lower Cambrian in the Altay-Sayany highland, and its paleontological description	1160
N. G. Ustinov. Structure and accumulation conditions of the productive terrigenous deposits of the «D-1» layer of the Tuymazinsky oil field	1163

HYDROGEOLOGY

E. F. Stankevich. On the formation of the salt composition of water pumped into oil-bearing strata	1167
--	------

GEOCHEMISTRY

S. M. Grashchenko, D. S. Nikolaev, L. B. Koliadin, Iu. V. Kuznetsov, K. F. Lazarev. Radium concentration in the waters of the Black Sea	1171
S. V. Letunova. Seasonal variations in vitamin B ₁₂ contents in silt deposits of stagnant water reservoirs	1173

HISTOLOGY

Iu. V. Natochin, T. V. Krestinskaia, A. A. Bronstein. Localization of work of desoxycorticosterone in a nephron of mammalian kidney	1177
---	------

GENETICS

S. I. Alikhanian, T. S. Il'ina, N. D. Lomovskaia. A proof of genetic transduction in Actinomycetes	1179
V. I. Svinarev. Morphogenetic processes observed in rice plots in the flood-plain and delta of the Volga river	1183

ECOLOGY

I. B. Birman. On the periods of formation of annual rings on the scales of Pacific salmon and the rate of growth of <i>Oncorhynchus gorbuscha</i> (walbaum)	1187
N. V. Timofeev-Resovskii, E. A. Timofeeva-Resovskaia, G. A. Miliutina, A. B. Getsova. Accumulation coefficients of radioactive isotopes of 16 different elements by fresh-water organisms and the effect of complexon EDTA on some of these coefficients.	1191

MICROBIOLOGY

G. K. Saev, A. T. Ilkov, K. Iv. Markov, K. G. Kolchakov. Fixation of C ¹⁴ O ₂ by staphylococci resistant to penicillin	1195
--	------

BIOPHYSICS

L. F. Pomazanskaia. The effect of total X-ray irradiation on the activity of acid and alkaline phosphatase of brain, liver and spleen in rats	1197
St. Robev, Sv. Todorov. An investigation of the effects of N-phenylbenzamidine, N-phenyl-2-furamidine and N-phenylamidine of thiophene-2-carboxylic acid on the resistance of suspensions of <i>B. anthracis</i> , <i>B. cereus</i> , <i>Cand. albicans</i> and <i>Staphylococcus aureus</i> to gamma rays from Co ⁶⁰	1201
G. E. Fradkin, Iu. P. Vinetskii. The nature of radiation damage in a T ₄ phage inactivated by γ-radiation	1204

- G. P. Ramenskaia, I. B. Zbarskii, L. S. Mil'man. Nucleic acids of the silk-secreting glands of *Bombyx mori* L. 1206

EXPERIMENTAL MORPHOLOGY

- L. V. Akhabadze. Distribution of nucleic acid in the process of restoration of damaged myocardium in rats 1210

PHYSIOLOGY

- S. M. Vereshchagin, I. A. Sytinskii. The effect of γ -amino butyric acid and β -alanine on the motor activity and bioelectric activity of ganglia in Annelidae 1213
Z. N. Shmidt. On the mechanism of variations in the permeability of the biological barrier in the case of drop of atmospheric pressure 1216

PARASITOLOGY

- E. M. Karmanova. Interpretation of the development cycle of the nematode *Diocotylphyme renale* (Goeze, 1782) parasitic of human and mammalian kidneys 1219

ПОПРАВКА

В статье Е. И. Ратнера и И. Н. Доброхотовой «К познанию природы влияния витаминов на синтетическую активность корней при усвоении растением минерального азота», помещенной в ДАН, т. 122, № 5, 1958 г., в цифрах табл. 1 и 2 вкрались ошибки. Ниже эти таблицы печатаются в исправленном виде.

Таблица 1

Изменения в содержании витаминов группы В и общего азота в различных органах гороха под влиянием инокуляции семян клубеньковыми бактериями

Состояние растений и анализируемые органы	Витамины в γ на 1 г сухого вещества						Общий азот в % на сух. вещ.	
	пиридоксин		тиамин		пантотеновая кисл.			
	контр. раст.	инокулир. раст.	контр. раст.	инокулир. раст.	контр. раст.	инокулир. раст.	контр. раст.	инокулир. раст.
Вегетирующие растения								
Листья	5,8	6,6 (114)*	6,2	6,2 (100)	6,7	6,7 (100)	1,61	3,96 (246)
Стебли	5,4	4,1 (78)	5,0	2,2 (44)	3,7	3,6 (97)	0,96	1,47 (153)
Корни	8,2	25,0 (305)	0,8	4,0 (500)	5,0	7,5 (150)	2,00	2,87 (143)
Цветущие растения								
Листья	5,0	5,8 (116)	8,4	8,4 (100)	5,0	6,7 (134)	1,75	2,81 (161)
Стебли	2,9	4,1 (141)	3,0	1,8 (60)	5,2	10,0 (192)	0,91	1,17 (129)
Корни	6,9	33,7 (488)	1,0	2,6 (260)	5,2	25,0 (481)	2,42	2,91 (120)

* В скобках везде процент к контролю.

Таблица 2

Влияние витаминов группы В на переработку корнями кукурузы нитратного и аммонийного азота

№ опыта	Вариант опыта	Содержание разных форм азота в мг на 10 мл пасоки				
		нитратного	аммонийного	аминного и амидного	сумма *	аминного и амидного в % от суммы
1	Аммонийный азот в равных количествах с нитратным					
	Контроль (без подкормки)	0	0	0,060	0,060	—
	Подкормка нитратным азотом	0,920	0,170	0,584	1,674	34,7
	То же + витамины	0,104	0,421	1,170	1,695	69,2
	Подкормка аммонийным азотом	0	2,072	3,121	5,193	60,1
	То же + витамины	0	1,131	2,342	3,473	67,4
2	Аммонийный азот давался в дозе $1/2$ от нитратного					
	Контроль (без подкормки)	0	0	0,151	0,151	—
	Подкормка нитратным азотом	0,566	0,108	0,784	1,458	53,8
	То же + витамины	0,371	0,220	1,572	2,163	72,7
	Подкормка аммонийным азотом	0	0,843	3,126	3,969	78,8
	То же + витамины	0	0,851	2,343	3,194	73,4
3	Аммонийный азот давался в дозе $1/3$ от нитратного					
	Контроль (без подкормки)	0	0,022	0,081	0,103	—
	Подкормка нитратным азотом	1,304	0,152	0,793	2,244	35,3
	То же + витамины	1,561	0,252	1,573	3,382	46,4
	Подкормка аммонийным азотом	0	0,411	1,573	1,981	79,3
	То же + витамины	0	0,321	0,104	1,423	78,6

* Нитратного азота в пасоке не обнаружено.

С. Я. АЛЬПЕР

ОБ ϵ -ЭНТРОПИИ НЕКОТОРЫХ КЛАССОВ ФУНКЦИЙ

(Представлено академиком А. Н. Колмогоровым 26 II 1960)

Пусть T — компактное множество в метрическом пространстве X и $H_\epsilon(T)$ — ϵ -энтропия множества T , $H_\epsilon(T) = \lg N_\epsilon(T)$, где $N_\epsilon(T)$ — наименьшее число элементов из X , образующих ϵ -сеть для T , и логарифм берется по основанию 2. Мы будем пользоваться знаками \asymp и \sim для слабой и сильной эквивалентности, а также знаками \leq и \geq , принятыми в работе (1).

Пусть G — конечная односвязная область плоскости z со спрямляемой границей Γ , параметрическое уравнение которой $z = z(s) = x(s) + iy(s)$, $0 \leq s \leq L$, где s — длина дуги на Γ , отсчитываемая от некоторой точки. Принадлежность кривой Γ классу C_μ^m обозначает, что $x(s)$ и $y(s)$ имеют производные до порядка m включительно для $0 \leq s \leq L$ и производные порядка m удовлетворяют условию Липшица по s с показателем μ , $0 < \mu \leq 1$.

1°. Рассмотрим вопрос об ϵ -энтропии класса функций, аналитических в области G и непрерывных в замкнутой области \bar{G} с добавочными условиями о характере непрерывности в \bar{G} . Норму функции $f(z)$ определим равенством $\|f\| = \max_{z \in \bar{G}} |f(z)|$.

Лемма 1. Если граница области G — спрямляемая кривая Жордана и T_q — класс функций, аналитических в области G , непрерывных со своими производными до порядка p включительно в \bar{G} и удовлетворяющих условиям

$$|f^{(k)}(z)| \leq C_k \quad (k = 0, 1, 2, \dots, p), \quad z \in \bar{G}; \quad (1)$$

$$|f^{(p)}(z_1) - f^{(p)}(z_2)| \leq C |z_1 - z_2|^\alpha, \quad 0 < \alpha \leq 1, \quad (2)$$

для любых точек z_1 и $z_2 \in \Gamma$, C_k и C — заданные константы > 0 , то

$$H_\epsilon(T_q) \leq \left(\frac{1}{\epsilon}\right)^{1/q}, \quad q = p + \alpha. \quad (3)$$

Поясняя ход доказательства, определим число $\Delta = (\epsilon/2C)^{1/q}$ и рассмотрим значения дуги $s_0 = 0$, $s_r = s_0 + r\Delta$, $r = 0, 1, 2, \dots, m$, где m таково, что $s_m \leq L$, $s_{m+1} > L$; соответствующие точки на Γ будут $z_r = z(s_r)$. Положим

$$\beta_r^{(k)}(f) = \left[\frac{f^{(k)}(z_r)}{\epsilon_k} \right], \quad k = 0, 1, 2, \dots, p; \quad r = 0, 1, 2, \dots, m,$$

где $\epsilon_k = \frac{\epsilon}{2e\Delta^k}$, $[a + bi] = [a] + [b]i$, и поставим в соответствие функции $f(z) \in T_q$ матрицу $\beta = \|\beta_r^{(k)}\|$.

Дальше используется метод, который применил А. Н. Колмогоров в работе ⁽¹⁾ (§ 5), но оценка остаточного члена формулы Тэйлора производится с помощью представления его в виде интеграла по контуру Γ .

Лемма 2. Если граница $\Gamma \in C_{\mu}^1$, $0 < \mu \leq 1$ (кривая Ляпунова), то имеет место оценка снизу

$$H_{\varepsilon}(T_q) \geq \left(\frac{1}{\varepsilon}\right)^{1/q}, \quad 0 < \alpha < 1, \quad (4)$$

Доказательство можно получить с помощью теоремы 1 из работы ⁽²⁾, используя прямую теорему о наилучшем приближении в комплексной области ⁽³⁾ и обратную теорему С. Н. Мергеляна ⁽⁴⁾ для области с границей рассматриваемого типа.

Теорема 1. Если $\Gamma \in C_{\mu}^1$, $0 < \alpha < 1$, то

$$H_{\varepsilon}(T_q) \asymp \left(\frac{1}{\varepsilon}\right)^{1/q}. \quad (5)$$

В случае $\alpha = 1$ справедливо соотношение

$$\lg H_{\varepsilon}(T_q) \sim \frac{1}{q} \lg \frac{1}{\varepsilon}. \quad (6)$$

Заметим, что теорема справедлива при несколько менее ограничительном для Γ условии

$$\int_0^c \frac{j(h)}{h} |\lg h| dh < \infty,$$

где $j(h)$ — модуль непрерывности функции $z'(s)$.

Справедливы также следующие два утверждения.

Теорема 2. Если граница области G — произвольная гладкая кривая с непрерывно вращающейся касательной и $0 < \alpha \leq 1$, то

$$\lg H_{\varepsilon}(T_q) \sim \frac{1}{q} \lg \frac{1}{\varepsilon}.$$

Теорема 3. Если граница Γ области G — произвольная спрямляемая кривая Жордана и $0 < \alpha \leq 1$, то *

$$\lg H_{\varepsilon}(T_q) \asymp \lg \frac{1}{\varepsilon}.$$

2°. Рассмотрим вопрос об ε -энтропии для класса обобщенных аналитических функций ⁽⁵⁾. Пусть дано уравнение

$$\frac{dw}{dz} = A(z)w + B(z)\bar{w} = 0, \quad (7)$$

где $w(z) = u(x, y) + iv(x, y)$, $z = x + iy$ и $\frac{\partial w}{\partial \bar{z}} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial w}{\partial x} + i \frac{\partial w}{\partial y} \right)$. Такое уравнение представляет запись в комплексной форме эллиптической системы уравнений

$$\frac{\partial u}{\partial x} - \frac{\partial v}{\partial y} = au + bv, \quad \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} = cu + dv, \quad (8)$$

коэффициенты которой зависят от x и y . Будем говорить, что функция $\Phi(z) \in C_{\mu}^m(\bar{G})$, если $\Phi(z)$ и все ее частные производные по x и y до порядка m включительно непрерывны в \bar{G} и все частные производные порядка m удовлетворяют в замкнутой области \bar{G} условию Липшица относи-

* Оценка сверху для $H_{\varepsilon}(T_q)$ следует из леммы 1; оценку снизу можно получить

$$\text{в виде } H_{\varepsilon}(T_q) \geq A \left(\frac{1}{\varepsilon} \right)^{\frac{1}{2p+2}}.$$

тельно z с показателем μ , $0 < \mu \leq 1$. Норма функции $w(z)$ определяется равенством $\|w\| = \max_{z \in \bar{G}} |w(z)|$.

Теорема 4. Если $\Gamma \in C_\alpha^p$, $0 < \alpha < 1$, A и $B \in C_\alpha^p(\bar{G})$, то для класса W_q решений $w(z)$ уравнения (7), удовлетворяющих условиям

$$|w(z)| \leq C_0, \quad \left| \frac{\partial^k w}{\partial x^s \partial y^{k-s}} \right| \leq C_k, \quad s = 0, 1, \dots, k, \quad k = 0, 1, \dots, p,$$

$z \in \bar{G}$, и требованию, что константа в условии Липшица с показателем α для каждой частной производной p -го порядка от w не превосходит C (C_k и $C > 0$), справедливо соотношение

$$H_\varepsilon(W_q) \asymp \left(\frac{1}{\varepsilon}\right)^{1/q}, \quad q = p + \alpha. \quad (9)$$

Для $\alpha = 1$ имеем

$$\lg H_\varepsilon(W_q) \sim \frac{1}{q} \lg \frac{1}{\varepsilon}. \quad (10)$$

Заметим, что функции класса W_q удовлетворяют в области G уравнению (7) в классическом смысле.

Оценка сверху основана на принципе максимума модуля для обобщенных аналитических функций: $|f(z)| \leq M \max_{z \in \Gamma} |f(z)|$, $z \in G$ (постоянная M зависит только от функций A и B) — и на методе А. Н. Колмогорова⁽¹⁾. Оценка снизу основана на существовании решения краевой задачи $\operatorname{Re} w(z) = \gamma(z)$ для уравнения (7) с произвольной достаточно гладкой функцией $\gamma(z)$ и на известных теоремах⁽⁵⁾ о зависимости между характером гладкости $\gamma(z)$ и решения $w(z)$.

3°. Рассмотрим еще вопрос об ε -энтропии класса V_μ целых аналитических функций $f(z)$, рост которых удовлетворяет условию

$$|f(z)| \leq e^{\mu(r)}$$

на окружности $|z| = r$ для всех $r > r_0$, r_0 зависит только от $\mu(r)$. Предположим, что $\mu(r) \uparrow \infty$ и $r\mu'(r) \uparrow \infty$ при $r \uparrow \infty$ и выполнено условие $r\mu''(r)[\mu'(r)]^{-1} \geq d > -1$ для $r > r_1$; пусть $\|f\| = \max_{|z|=R} |f(z)|$. Обозначим через $r = h(n)$ решение уравнения $z\mu'(r) = n$ и через $q(t)$ — решение уравнения $n \lg h(n) = t$. В обоих случаях достаточно найти асимптотическое решение.

Теорема 5. Справедливо следующее соотношение

$$H_\varepsilon(V_\mu) \sim q \left(\lg \frac{1}{\varepsilon} \right) \lg \frac{1}{\varepsilon}. \quad (11)$$

Если положим, в частности, $\mu(r) = \sigma r^\rho$, то получим результат А. Г. Витушкина⁽¹⁾

$$H_\varepsilon(V_\mu) \sim \rho \frac{\left(\lg \frac{1}{\varepsilon} \right)^2}{\lg \lg \frac{1}{\varepsilon}}.$$

Если положим $\mu(r) = e^{\sigma r^\rho}$, то будем иметь

$$H_\varepsilon(V_\mu) \sim \rho \frac{\left(\lg \frac{1}{\varepsilon} \right)^2}{\lg \lg \lg \frac{1}{\varepsilon}}.$$

Ростовский государственный университет

Поступило
25 II 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Колмогоров, В. М. Тихомиров, УМН, 14, 2(86) (1959).
² Ю. А. Брудный, А. Ф. Тиман, ДАН, 126, № 5, 931 (1959). ³ С. Я. Альпер, Изв. АН, сер. матем., 19, 423 (1955). ⁴ С. Н. Мергелян, Тр. Матем. инст. им. В. А. Стеклова АН СССР, 37 (1951). ⁵ И. Н. Векуа, Обобщенные аналитические функции, М., 1959.

А. АРХАНГЕЛЬСКИЙ

**О СОВПАДЕНИИ РАЗМЕРНОСТИ $\text{ind } G$ и $\dim G$
ДЛЯ ЛОКАЛЬНО БИКОМПАКТНЫХ ГРУПП**

(Представлено академиком П. С. Александровым 26 II 1960)

Б. Пасынков доказал ⁽¹⁾ совпадение размерностей $\dim G$, $\text{ind } G$ и $\text{Ind } G$ для произвольной бикомпактной группы G . В настоящей заметке доказывается соотношение $\text{ind } G = \dim G$ для произвольной локально бикомпактной группы. Важную роль в обнаружении этого факта играет теорема 1, которая представляет и самостоятельный интерес.

Теорема 1. Локально бикомпактная группа сильно паракомпактна.

Доказательство. Пусть G — локально бикомпактная группа и V — окрестность единицы в ней с бикомпактным замыканием. Положим $E = \bigcup_{n=1}^{\infty} V^n$, где V^n есть n -я степень множества V в группе G .

E — открытая и, следовательно, замкнутая ⁽²⁾ подгруппа группы G .

Нам понадобятся следующие два факта:

1) Множество $[V]^n$ для любого целого положительного n — бикомпакт.

2) Имеет место соотношение $[V]^n \subseteq [V^n]$.

Оба эти утверждения вытекают из непрерывности отображения f пространства прямого произведения n экземпляров группы G в группу G , определенного формулой $f(a_1 \times \dots \times a_n) = a_1 \cdot \dots \cdot a_n$.

Из соотношений $E = [E] \supseteq \bigcup_{n=1}^{\infty} [V^n] \supseteq \bigcup_{n=1}^{\infty} [V]^n \supseteq E$ следует, что $\bigcup_{n=1}^{\infty} [V]^n = E$, т. е. E — объединение счетного множества бикомпактов и потому финально компактно.

В силу теоремы Ю. М. Смирнова ⁽³⁾, всякое финально компактное пространство сильно паракомпактно.

Таким образом, E сильно паракомпактно. Из того, что E — открыто-замкнутая подгруппа группы G , легко вытекает, что и сама группа G сильно паракомпактна. (Заметим, что сама группа G при этом может и не быть финально компактной.)

Следствие 1. Локально бикомпактная топологическая группа нормальна.

Следствие 2. Для конечномерной локально бикомпактной топологической группы $\dim G \leq \text{ind } G$.

Это вытекает из того факта, что соотношение $\dim X \leq \text{ind } X$ верно для произвольного сильно паракомпактного пространства X ⁽⁶⁾.

Теорема 2. Для произвольной локально бикомпактной топологической группы G имеет место равенство $\dim G = \text{ind } G$.

Доказательство. Неравенство $\dim G \leq \text{ind } G$ нами доказано. Б. Пасынков обратил мое внимание на то, что соотношение $\text{ind } G \leq \dim G$ для локально бикомпактных топологических групп является тривиальным следствием теоремы, доказанной в работе ⁽⁴⁾: локально бикомпактная

конечномерная группа локально изоморфна прямому произведению куба E^n в евклидовом пространстве соответствующей размерности на нульмерный бикомпакт.

Так как существуют локально бикомпактные пространства, не являющиеся паракомпактными, то из теоремы 2 вытекает:

Следствие 3. Не всякое локально бикомпактное пространство можно вложить в качестве замкнутого подмножества в пространство локально бикомпактной топологической группы.

Утверждение следствия 3 интересно потому, что, по известной теореме Маркова, вполне регулярное пространство может быть всегда вложено в качестве замкнутого подмножества в пространство некоторой топологической группы, а именно в пространство свободной топологической группы этого пространства. С другой стороны, всякий бикомпакт может быть, очевидно, вложен в пространство некоторой бикомпактной группы (например в произведение достаточного числа окружностей).

Теорема 3. *Свободная топологическая группа бикомпакта финально компактна и, значит, сильно паракомпактна.*

Доказательство. Известно ⁽⁵⁾, что пространство свободной топологической группы представляется в виде суммы счетного числа бикомпактов, из чего непосредственно вытекает его финальная компактность и, в силу упомянутой теоремы Ю. М. Смирнова, сильная паракомпактность.

Заметим, что теорема 3 является усилением результата М. И. Граева, доказавшего, что свободная топологическая группа произвольного бикомпакта нормальна ⁽⁵⁾.

В заключение приношу искреннюю благодарность акад. П. С. Александрову за постановку задач и указания.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
20 II 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Б. Пасынков, ДАН, 121, № 1 (1958). ² Н. Бурбаки, Общая топология, 1958, гл. III, § 2, п. 1, стр. 210. ³ Ю. М. Смирнов, Изв. АН СССР, сер. матем., 20, № 2, 253 (1956). ⁴ В. М. Глушков, УМН, 12, в. 2 (74) (1957). ⁵ М. И. Граев, УМН, в. 2, 3 (1950). ⁶ K. Morita, J. Math. Soc. Japan, 2, № 1—2 (1950).

К. И. БАБЕНКО

О ПРИБЛИЖЕНИИ ОДНОГО КЛАССА ПЕРИОДИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ МНОГИХ ПЕРЕМЕННЫХ ТРИГОНОМЕТРИЧЕСКИМИ МНОГОЧЛЕНАМИ

(Представлено академиком М. В. Келдышем 31 XII 1959)

§ 1. В заметке ⁽¹⁾ мы сформулировали некоторые задачи теории приближения периодических функций многих переменных. Ниже мы будем пользоваться обозначениями заметки ⁽¹⁾. Мы здесь ограничимся рассмотрением одного замечательного частного случая.

Рассмотрим совокупность периодических функций $f(x)$, подчиненных условию

$$\sup_{x \in K} \left| \frac{\partial^{l_1 + \dots + l_m} f(x)}{\partial x_1^{l_1} \dots \partial x_m^{l_m}} \right| \leq 1, \quad (1)$$

где l_1, l_2, \dots, l_m — целые числа.

Случай дробных производных изучается аналогично и в деталях доказательства никаких изменений не вызывает. Пусть $0 < \lambda_1 < \lambda_2 < \dots$ — собственные значения и $\varphi_1, \varphi_2, \dots$ — собственные функции оператора

$$P(D) = (-1)^{l_1 + l_2 + \dots + l_m} p_{11}^{2l_1} \dots p_m^{2l_m}. \quad (2)$$

Задача приближения функций класса F_P естественным образом приводит к рассмотрению дзета-функции оператора (2). Положим

$$\zeta(s, x; P) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\varphi_n(x)}{\lambda_n^s}.$$

Если $0 < x_j < 1$, $j = 1, 2, \dots, m$, то $\zeta(s, x; P)$ — целая функция переменного s . Для оператора (2) дзета-функция будет удовлетворять функциональному уравнению, которое является следствием функционального уравнения Гурвица.

В самом деле, положим

$$\zeta(s, x; l) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\cos(2\pi n x - \pi l/2)}{n^{l_s}};$$

тогда

$$\zeta(s, x; P) = \prod_{j=1}^m \zeta(2s, x_j; l_j).$$

Для функции $\zeta(s, x; l)$ известно функциональное уравнение

$$\zeta(s, x; l) = 2^{s-1} \pi^{s-1} \Gamma(1-s) \sin \frac{\pi(s+l)}{2} [\zeta(1-s|x) + (-1)^l \zeta(1-s|1-x)],$$

$$\text{где } \zeta(s|x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(n+x)^s}, \quad 0 < x < 1.$$

Поэтому

$$\zeta\left(\frac{s}{2}, x; P\right) = \prod_{j=1}^m 2^{sl_j-1} \pi^{sl_j-1} \Gamma(1-sl_j) \sin \frac{\pi l_j(s+1)}{2} [\zeta(1-sl_j|x_j) + (-1)^{l_j} \zeta(1-sl_j|1-x_j)]. \quad (3)$$

Перейдем теперь к построению приближающих многочленов. Любая функция из F_P может быть представлена в виде:

$$f(x) = \int_K h(y) \zeta\left(\frac{1}{2}, x-y, P\right) dy + g(x), \quad (4)$$

где $g(x) \in \mathcal{L}$, $h(x) = \partial_{x_1}^{l_1} \dots \partial_{x_m}^{l_m} f$.

Пусть $Q(x)$ — некоторый полином. Тогда

$$f(x) - g(x) - Q(x) = \int_K h(y) \left[\zeta\left(\frac{1}{2}, x-y, P\right) - \tilde{Q}(x-y) \right] dy,$$

где \tilde{Q} — полином. Отсюда

$$|f - g - Q| \leq \int_K \left| \zeta\left(\frac{1}{2}, x; P\right) - \tilde{Q}(x) \right| dx. \quad (5)$$

Задача отыскания тех \tilde{Q} , которые минимизируют интеграл в правой части формулы (5), очень трудна. Мы укажем те многочлены \tilde{Q} , для которых этот интеграл будет иметь асимптотически правильный порядок.

Возьмем \tilde{Q} в виде

$$\frac{1}{2\pi i} \int_{\alpha-i\infty}^{\alpha+i\infty} \zeta\left(\frac{s+1}{2}, x; P\right) \frac{\theta(s)}{s} N^s ds, \quad \alpha > 0,$$

где $\theta(s)$ определяется следующим образом.

Пусть $\phi(x)$ — функция, удовлетворяющая условиям: 1) $\phi(x) = 1$ при $0 \leq x \leq 1/2$; 2) $\tilde{\phi}^{(\nu)}(1/2) = \phi^{(\nu)}(1) = 0$ при $\nu = 1, 2, \dots$, $\phi(0) = 1$.

Обозначим через $\theta(s)/s$ преобразование Меллина функции $\phi(x)$. Заметим, что $\theta(s)$ — функция целая и $\theta(0) = 1$. Ясно, что

$$\tilde{Q}(x) = \sum_{\lambda_k \leq N} \phi\left(\frac{V^{\lambda_k}}{N}\right) \frac{\varphi_k(x)}{V^{\lambda_k}} = \frac{1}{2\pi i} \int_{\alpha-i\infty}^{\alpha+i\infty} \zeta\left(\frac{s+1}{2}, x; P\right) \frac{\theta(s)}{s} N^s ds.$$

Сдвигая контур интегрирования влево, мы получим

$$\tilde{Q}(x) = \zeta\left(\frac{1}{2}, x; P\right) + \frac{1}{2\pi i} \int_{-\beta-i\infty}^{-\beta+i\infty} \zeta\left(\frac{s+1}{2}, x; P\right) \frac{\theta(s)}{s} N^s ds, \quad \beta > 0.$$

Обозначим последний интеграл через I . Применяя соотношение (3), мы получим

$$I = \frac{N^{-1}}{2\pi i} \int_{-\beta-i\infty}^{-\beta+i\infty} \prod_{j=1}^m (2\pi)^{sl_j-1} \Gamma(1-sl_j) \sin \frac{\pi l_j(s+1)}{2} [\zeta(1-sl_j|x_j) + (-1)^{l_j} \zeta(1-sl_j|1-x_j)] \frac{\theta(s-1)}{s-1} N^s ds.$$

Предположим, что $0 < x_j \leq 1/2$, $j = 1, 2, \dots, m$. Тогда

$$\zeta(1 - sl_j | x_j) + (-1)^{l_j} \zeta(1 - sl_j | 1 - x_j) = x_j^{sl_j-1} + \xi(s, x_j),$$

где $\xi_j(s, x_j)$ — аналитические и ограниченные функции в полуплоскости $\text{Res} < 0$. Главный член интеграла I будет

$$I_1 = \frac{N^{-1}}{2\pi i x_1 \dots x_m} \int \prod_{j=1}^m (2\pi)^{sl_j-1} \Gamma(1 - sl_j) \sin \frac{\pi l_j(s+1)}{2} \frac{\theta(s-1)}{s-1} (N x_1^{l_1} \dots x_m^{l_m})^s ds =$$

$$= \frac{F(N x_1^{l_1} \dots x_m^{l_m})}{x_1 \dots x_m},$$

Легко видеть, что

$$\int_{0 < x_j \leq 1/2} |I_1| dx \leq \frac{1}{l_1 l_2 \dots l_m (m-1)!} \int_0^N \frac{|F(t)|}{t} \log^{m-1} \frac{N}{t} dt.$$

Поэтому

$$\int_0^1 \left| \zeta\left(\frac{1}{2}, x; P\right) - \tilde{Q}(x) \right| dx \leq \frac{C \log^{m-1} N}{N}. \quad (6)$$

Появление $\log^{m-1} N$ в оценке последнего интеграла вызвано тем, что мы рассматривали только те многочлены $\tilde{Q}(x)$, которые имеют вид

$$\sum_{\lambda_k \leq N^2} \psi\left(\frac{V^{\lambda_k}}{N}\right) \varphi_k(x).$$

У этих многочленов коэффициенты при собственных функциях, отвечающих равным собственным значениям, также равны. Многочлен, который минимизирует интеграл (5), этому ограничению не удовлетворяет и минимум интеграла будет $O(1/N)$. Определим количество экспонент в многочлене $Q(x)$, обозначим это число через $M(N)$. Тогда

$$M(N) = \frac{2^m}{2\pi i} \int_{1+\epsilon-i\infty}^{1+\epsilon+i\infty} \prod_{j=1}^m \zeta(l_j s) \frac{N^s}{s} ds. \quad (7)$$

Если $l = \min(l_1, l_2, \dots, l_m)$ и ν — количество тех l_j , которые равны l , то

$$M(N) = C_\nu 2^m N^{1/l} \log^{\nu-1} N + O(N^{1/l} \log^{\nu-2} N),$$

где C_ν — константа, зависящая только от ν .

Итак, если $f \in \mathcal{L}_P$, то всегда найдется такой многочлен $Q(x)$, содержащий не более M различных экспонент, что

$$|f(x) - h(x) - Q(x)| \leq C \frac{\log^{m-1+l(\nu-1)} \tilde{M}}{M^l}. \quad (8)$$

Рассмотрим теперь класс функций, которые в K удовлетворяют условиям

$$\left| \frac{\partial^{l_{j_1} + l_{j_2} + \dots + l_{j_s}} f(x)}{\partial x_{i_1}^{l_{j_1}} \dots \partial x_{i_m}^{l_{j_m}}} \right| \leq 1, \quad (9)$$

где $1 \leq j_1 < j_2 < \dots < j_s \leq m$, $1 \leq s \leq m$.

Применяя последовательно неравенство (8), мы найдем такой многочлен $\Pi(x)$, содержащий не более M различных экспонент, для которого

$$|f(x) - \Pi(x)| \leq C_1 \frac{\log^{m-1+l(v-1)} M}{M^l}.$$

Заметим, что в многочлен $\Pi(x)$ входят те и только те экспоненты $e^{2\pi i n x}$, у которых вектор $n = (n_1, \dots, n_m)$ удовлетворяет условию

$$\bar{n}_1^{l_1} \dots \bar{n}_m^{l_m} \leq N, \quad (10)$$

где $\bar{n}_j = |n_j|$ при $n_j \neq 0$ и $\bar{n}_j = 1$ при $n_j = 0$, а N — корень уравнения

$$M(N) = N.$$

Функция $M(N)$ определяется соотношением (7).

§ 2. Полученную теорему аппроксимации можно применить к вопросу построения квадратурных формул. Если мы хотим построить квадратурную формулу, дающую хорошую точность для функций, удовлетворяющих условиям (9), мы должны выбирать узлы квадратурной формулы так, чтобы квадратурная формула была точна для всех полиномов, спектр частот которых удовлетворяет условию (10).

Погрешность квадратурной формулы при этом будет

$$\begin{aligned} & \int_K f(x) dx - \frac{1}{M} \sum_1^M f(\xi_k) = \\ & = \int_K \Pi dx - \frac{1}{M} \sum_{k=1}^M \Pi(\xi_k) + O\left(\frac{\log^{m-1+l(v-1)} M}{M^l}\right) = O\left(\frac{\log^{m-1+l(v-1)} M}{M^l}\right), \end{aligned}$$

где ξ_j — узлы квадратурной формулы.

Задача построения узлов, удовлетворяющих поставленному требованию, для $m > 1$ совсем не тривиальна, как при $m = 1$. Определенный тип узлов указан в работе Н. М. Коробова (2). В этой работе показано, что построение узлов квадратурной формулы связано с тонкими теоретико-числовыми вопросами.

§ 3. Остановимся еще на вопросе о неравенствах для производных тригонометрического многочлена. Пусть спектр тригонометрического многочлена $\Pi(x)$ удовлетворяет условию (10) и

$$|\Pi(x)| \leq 1.$$

Тогда прежним методом с использованием дзета-функции и контурного интеграла можно показать, что

$$\left| \frac{\partial^{l_1 + \dots + l_m} \Pi(x)}{\partial x_1^{l_1} \dots \partial x_m^{l_m}} \right| \leq CN \log^{m-1} N,$$

где C зависит только от m .

Появившийся в правой части последнего неравенства $\log^{m-1} N$ возник из-за несовершенства метода доказательства. Мы не могли получить более точную оценку.

Математический институт им. В. А. Стеклова
Академии наук СССР

Поступило
31 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ К. М. Бабенко, ДАН, 132, № 2 (1960). Н. М. Коробов, ДАН, 124, № 6 (1959).

² ДАН, т. 132, № 5

Г. В. ВИРАБЯН

О СПЕКТРЕ ОДНОГО ОПЕРАТОРА И О ЗАДАЧЕ ДИРИХЛЕ
ДЛЯ УРАВНЕНИЯ

$$\square^2 u + 4 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \square u + 2 \frac{\partial^4 u}{\partial t^4} = f(x, y, z, t)$$

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 24 II 1960)

Пусть Ω — область в конечной части четырехмерного пространства $XYZT$, ограниченная поверхностью $\Gamma(x, y, z, t) \equiv x^2 + y^2 + z^2 + t^2 - 1 = 0$ единичной сферы с центром в начале координат.

1°. В области Ω рассмотрим гильбертово пространство $H_B^*(\Omega)$, которое получается путем замыкания линейного многообразия D_B бесконечно дифференцируемых финитных в Ω (исчезающих в некоторой пограничной полосе области Ω) функций со скалярным произведением

$$\begin{aligned} (u, v)_B = & \iiint_{\Omega} \left\{ \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} \frac{\partial^2 v}{\partial t^2} + 2 \frac{\partial^2 u}{\partial x \partial y} \frac{\partial^2 v}{\partial x \partial y} + \right. \\ & + 2 \frac{\partial^2 u}{\partial x \partial z} \frac{\partial^2 v}{\partial x \partial z} + 2 \frac{\partial^2 u}{\partial x \partial t} \frac{\partial^2 v}{\partial x \partial t} + 2 \frac{\partial^2 u}{\partial y \partial z} \frac{\partial^2 v}{\partial y \partial z} + 2 \frac{\partial^2 u}{\partial y \partial t} \frac{\partial^2 v}{\partial y \partial t} + 2 \frac{\partial^2 u}{\partial z \partial t} \frac{\partial^2 v}{\partial z \partial t} \Big\} d\Omega + \\ & + \iint_{\Gamma} u d\sigma \cdot \iint_{\Gamma} v d\sigma + \iint_{\Gamma} \frac{\partial u}{\partial n} d\sigma \cdot \iint_{\Gamma} \frac{\partial v}{\partial n} d\sigma. \end{aligned} \quad (1)$$

Для $u, v \in D_B$ (1) примет вид

$$(u, v)_B = \iiint_{\Omega} \Delta^2 u \cdot v d\Omega. \quad (1^*)$$

В пространстве $H_B^*(\Omega)$ рассмотрим оператор B^2 , заданный по формуле $B^2 = \Delta^{-2} \frac{\partial^4}{\partial t^4}$, где Δ^{-2} — оператор, обратный к четырехмерному бигармоническому оператору Лапласа при краевых условиях $u|_{\Gamma} = 0$, $\frac{\partial}{\partial n}|_{\Gamma} = 0$; n — внешняя нормаль к граничной поверхности Γ .

Теорема 1. Оператор B^2 является симметрическим ограниченным и положительно-определенным оператором на плотном многообразии D_B пространства $H_B^*(\Omega)$.

Самосопряженное расширение оператора B^2 в $H_B^*(\Omega)$ обозначим той же буквой B^2 .

Теорема 2. Спектр оператора B^2 в $H_B^*(\Omega)$ дискретен.

Доказательство. Схема доказательства этой теоремы в основном аналогична методу Р. Денчева (1). Наметим коротко эту схему. Пусть R_n — пространство всех полиномов степеней, не превышающих n ; N — его размерность. Введем скалярное произведение в R_n по формуле: $(p, q) = \iiint_{\Omega} pq \Gamma^2 d\Omega$ для $p, q \in R_n$. Рассмотрим в R_n операторы:

$$L_1(p) = \frac{\partial^4}{\partial t^4} (\Gamma^2 p), \quad L_2(p) = \Delta^2 (\Gamma^2 p) \quad (2)$$

для всех $p \in R_n$. Операторы L_1 и L_2 симметрические, переводят R_n в себя; кроме того, оператор L_2 положительный. Тогда, согласно известной из линейной алгебры ⁽¹⁾ теореме о приведении двух квадратичных форм к каноническому базису, заключаем, что существует N чисел $\lambda_1^2, \lambda_2^2, \dots, \lambda_N^2$ и N линейно независимых полиномов $\gamma_1(x, y, z, t), \gamma_2(x, y, z, t), \dots, \gamma_N(x, y, z, t)$ таких, что

$$L_1(\gamma_k) - \lambda_k^2 L_2(\gamma_k) = 0 \quad (k = 1, 2, \dots, N); \quad (3)$$

$$(L_2 \gamma_i, \gamma_j) = \delta_{ij} \quad (i, j = 1, 2, \dots, N). \quad (4)$$

Полиномы

$$\chi_k(x, y, z, t) = \Gamma^2(x, y, z, t) \gamma_k(x, y, z, t) \quad (k = 1, 2, \dots, N) \quad (5)$$

будут собственными функциями для оператора B^2 в $H_B^*(\Omega)$. Задавая значения $n = 1, 2, \dots$, получим бесконечную систему полиномиальных собственных функций для оператора B^2 в $H_B^*(\Omega)$. Эта система будет полной в $H_B^*(\Omega)$. В самом деле, во-первых, заметим, что всякий полином $\mathcal{P}(x, y, z, t)$, обращающийся в нуль на граничной поверхности Γ вместе с нормальной производной, имеет вид

$$\mathcal{P}(x, y, z, t) = \Gamma^2(x, y, z, t) \cdot P(x, y, z, t). \quad (6)$$

Далее, всякий полином вида (6) есть линейная комбинация полиномиальных собственных функций $\{\chi_k(x, y, z, t)\}$ оператора B^2 в $H_B^*(\Omega)$. С другой стороны, полиномами такого вида можно равномерно аппроксимировать вместе с их производными гладкие финитные функции в Ω , которые, согласно определению гильбертова пространства $H_B^*(\Omega)$, в свою очередь, всюду плотны в $H_B^*(\Omega)$ в смысле сходимости этого пространства. Этим полнота полиномиальных собственных функций оператора B^2 в $H_B^*(\Omega)$ и теорема доказываются.

2°. В этом пункте доказывается возможность применения полученного выше результата для исследования следующей краевой задачи:

$$L(u) \equiv \square^2 u + 4 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \square u + 2 \frac{\partial^4 u}{\partial t^4} = f(x, y, z, t), \quad (7)$$

$$u|_{\Gamma} = 0, \quad (8)$$

$$\left. \frac{\partial u}{\partial n} \right|_{\Gamma} = 0, \quad (8')$$

где $\square \equiv \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} - \frac{\partial^2}{\partial t^2}$ — четырехмерный волновой оператор, n — внешняя нормаль к граничной поверхности Γ .

Имеет место следующая теорема, которая показывает в некотором смысле связь краевой задачи (7), (8), (8') со спектром оператора B^2 в $H_B^*(\Omega)$. Здесь Ω — конечная область, ограниченная достаточно гладкой поверхностью Γ .

Теорема 3. Если оператор B^2 в $H_B^*(\Omega)$ имеет полную ортонормальную систему собственных функций, то для единственности решения краевой задачи (7), (8), (8') необходимо и достаточно, чтобы число $\mu^* = 1/2$ не являлось собственным значением для оператора B^2 в $H_B^*(\Omega)$.

Доказательство. Необходимость очевидна: в самом деле, если $\mu^* = 1/2$ было бы собственным значением для оператора B^2 в $H_B^*(\Omega)$, то соответствующая собственная функция u^* была бы нетривиальным решением краевой задачи, стало быть, краевая задача (7), (8), (8') имела бы неединственное решение.

Пусть теперь $\mu^* = 1/2$ не является собственным значением для оператора B^2 в $H_B^*(\Omega)$, и предположим, что u^* — нетривиальное решение краевой задачи (7), (8), (8'). Тогда $u^* \in H_B^*(\Omega)$ и, следовательно, разлагается в ряд в $H_B^*(\Omega)$ по собственным функциям $\{\chi_k\}$ ($k = 1, 2, \dots$) оператора B^2 , т. е.

$$u^* = \sum_{k=1}^{\infty} a_k \chi_k. \quad (9)$$

Далее, из

$$a_k = (u^*, \chi_k) = \iiint_{\Omega} \Delta^2 u^* \chi_k d\Omega = \iiint_{\Omega} u^* \Delta^2 \chi_k d\Omega = \frac{1}{\lambda_k} \iiint_{\Omega} \frac{\partial^4 u^*}{\partial t^4} \chi_k d\Omega, \quad (10)$$

$$a_k = \iiint_{\Omega} \Delta^2 u^* \chi_k d\Omega = 2 \iiint_{\Omega} \frac{\partial^4 u^*}{\partial t^4} \chi_k d\Omega \quad (k = 1, 2, \dots, N)$$

следует $a_k = 0$ ($k = 1, 2, \dots$), т. е. $u^*(x, y, z, t) \equiv 0$. Теорема доказана.

Пусть теперь $f(x, y, z, t) \in W_2^{(2)}(\Omega)$. Положим

$$F(x, y, z, t) = \frac{1}{6} \int_0^t (t - \tau)^3 f(x, y, z, \tau) d\tau. \quad (11)$$

Поскольку $F \in W_2^{(2)}(\Omega)$, то

$$F = F_0 + \sum_{k=1}^{\infty} F_k \chi_k, \quad (12)$$

где F_0 — полином порядка не выше 3.

Теорема 4. Если ряд

$$\sum_{k=1}^{\infty} \frac{F_k^2}{(1/\lambda_k - 2)^2} \quad (13)$$

сходится, то краевая задача имеет решение из $W_2^{(2)}(\Omega)$.

Доказательство. Из условий (13) теоремы следует, что ряд

$$\sum_{k=1}^{\infty} a_k \chi_k(x, y, z, t), \quad a_k = \frac{F_k}{1/\lambda_k - 2}, \quad (14)$$

сходится в $W_2^{(2)}(\Omega)$. Пусть $\sum_{k=1}^{\infty} a_k \chi_k = u^*(x, y, z, t)$. Это значит, что

$$S_n = \sum_{k=1}^n a_k \chi_k \rightarrow u^* \in W_2^{(2)}(\Omega). \quad (15)$$

Покажем, что u^* является решением краевой задачи. Для этого, во-первых, заметим, что функция u^* удовлетворяет краевым условиям (8), (8'), так как u^* есть предел в смысле $W_2^{(2)}(\Omega)$ функций из $W_2^{(2)}(\Omega)$, удовлетворяющих этим краевым условиям. Далее, пользуясь теоремами вложения С. Л. Соболева ⁽²⁾ и соотношением

$$\frac{\partial^4 F}{\partial t^4} = f(x, y, z, t), \quad (16)$$

можно доказать, что

$$\iiint_{\Omega} u^* L\varphi d\Omega = \iiint_{\Omega} f\varphi d\Omega \quad (17)$$

для всех $\varphi \in \Phi_0$, где Φ_0 — линейное многообразие бесконечно дифференцируемых финитных функций. Это и значит, что $u^*(x, y, z, t)$ есть решение краевой задачи (7), (8), (8'). Теорема доказана.

3°. Пусть теперь H — гильбертово пространство, которое получается путем замыкания D_B в смысле скалярного произведения

$$(u, v) = \iiint_{\Omega} \left\{ \frac{\partial u}{\partial x} \frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y} \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial u}{\partial z} \frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial u}{\partial t} \frac{\partial v}{\partial t} \right\} d\Omega. \quad (18)$$

В пространстве H рассмотрим оператор $B = \Delta^{-1} \frac{\partial^2}{\partial t^2}$, где Δ^{-1} — оператор, обратный к четырехмерному оператору Лапласа при нулевых краевых условиях. Можно доказать (4), что оператор B в плотном в H линейном многообразии D_B является симметрическим, ограниченным и положительно-определенным оператором. Гипермаксимальное расширение этого оператора обозначим той же буквой B .

Теорема 5. *Предельный спектр оператора B в H совпадает с отрезком $[0, 1]$.*

Доказательство. Рассмотрим последовательность функций

$$u_{v_{k,n}}(x, y, z, t) = \frac{T_n \left(t \cos \frac{k}{n} \frac{\pi}{2} + \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \sin \frac{k}{n} \frac{\pi}{2} \right)}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} + \\ + \frac{(-1)^{k+1} T_n \left(t \cos \frac{k}{n} \frac{\pi}{2} - \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \sin \frac{k}{n} \frac{\pi}{2} \right)}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}, \quad (19)$$

где $n \geq 2$; $k = 2, 4, \dots, n-1$; $T_n(x) = \cos(n \arccos x)$ — полином Чебышева n -й степени первого ряда. Непосредственной проверкой (3, 5) можно убедиться, что функция $u_{v_{k,n}}(x, y, z, t)$ удовлетворяет краевой задаче

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} - v_{k,n}^2 \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = 0, \quad (20)$$

$$u|_{\Gamma} = 0, \quad (21)$$

где $v_{k,n} = \operatorname{tg} \frac{k}{n} \frac{\pi}{2}$, $n \geq 2$, а k принимает четные значения до $n-1$.

С другой стороны, заметим, что решения краевой задачи (20), (21) являются собственными функциями для оператора B в H с собственными значениями $\lambda_{k,n}^2 = \frac{1}{1 + v_{k,n}^2}$, а поскольку числа $\lambda_{k,n}^2 = \frac{1}{1 + \operatorname{tg}^2 \frac{k}{n} \frac{\pi}{2}}$ при $n \geq 2$,

$k = 2, 4, \dots, n-1$ всюду плотны в отрезке $[0, 1]$, то предельный спектр оператора B в H совпадает с $[0, 1]$. Теорема доказана.

В заключение выражаю глубокую благодарность акад. С. Л. Соболеву за обсуждение данной работы.

Вычислительный центр
Академии наук АрмССР

Поступило
25 I 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Р. Денчев, ДАН, 126, № 2 (1959). ² С. Л. Соболев, Некоторые применения функционального анализа в математической физике, Л., 1950. ³ Р. А. Александрян, ДАН, 73, № 5 (1950). ⁴ Г. В. Вирабян, ДАН, 128, № 1 (1959). ⁵ Р. Курант, Д. Гильберт, Методы математической физики, 2, 1951, стр. 148.

С. А. ГАЛЬПЕРН

ЛАКУНЫ НЕГИПЕРБОЛИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЙ

(Представлено академиком И. Г. Петровским 25 II 1960)

Хорошо известно, что у гиперболических уравнений область зависимости решений задачи Коши является конечной; это означает, что решение в данной точке $M(t, x_1, \dots, x_n)$ не зависит от значений начальных данных на плоскости $t = 0$ вне основания характеристического конуса для точки M . Будем предполагать в дальнейшем, что рассматриваемое уравнение линейно и с постоянными коэффициентами.

Области плоскости $t = 0$, обладающие тем свойством, что значения начальных данных на них не влияют на значение решения в точке M , называются лакунами. Таким образом, область, внешняя к основанию характеристического конуса, всегда является лакуной для гиперболического уравнения.

И. Г. Петровский в известной работе ⁽¹⁾ установил, что в некоторых случаях и внутри основания характеристического конуса могут быть лакуны. Им установлены необходимые и достаточные условия существования лакун в зависимости от топологической структуры алгебраической поверхности, являющейся основанием (направляющей) конуса, взаимного с характеристическим (конуса нормалей). В. А. Боровиков ⁽²⁾ получил ряд достаточных критериев как существования, так и отсутствия лакун у гиперболического уравнения, не обращаясь к топологической структуре упомянутой алгебраической поверхности.

Ф. Джон ⁽³⁾ доказал, что если у уравнения, разрешенного относительно производной порядка l по t , где l — порядок уравнения, имеется конечная область зависимости (т. е. окрестность бесконечности принадлежит лакуне), то уравнение — гиперболическое (в широком смысле) или оператор разлагается на множители, из которых один гиперболический.

Насколько мне известно, до сих пор не было примеров негиперболических уравнений, у которых имелись бы лакуны.

1. В настоящей работе устанавливается класс уравнений, не являющихся гиперболическими и у которых имеются лакуны.

Простейшим уравнением этого типа является уравнение:

$$\frac{\partial^2 \Delta u}{\partial t^2} = \sum_{i=1}^n \frac{\partial^4 u}{\partial x_i^4}. \quad (1)$$

Уравнение направляющей конуса, взаимного к характеристическому, запишется так:

$$\sum_{i=1}^n \xi_i^2 = \sum_{i=1}^n \xi_i^4. \quad (2)$$

В случае $n = 2$ «поверхность» имеет вид, изображенный на рис. 1; рис. 2 дает изображение взаимной «поверхности», т. е. основания характеристического конуса. Легко представить себе вид поверхности и при $n > 2$.

Применяя результаты нашего исследования к уравнению (1), мы получим:

Т е о р е м а. Построим выпуклую оболочку поверхности (2) и возьмем фигуру H_0 (рис. 2), взаимную с этой выпуклой оболочкой. Тогда, если $n > 3$ и нечетно, то область H_0 является лакуной.

2. Рассмотрим уравнение

$$Q\left(\frac{\partial}{\partial t}, \frac{\partial}{\partial x_1}, \dots, \frac{\partial}{\partial x_n}\right)u = 0, \quad (3)$$

где $Q(\lambda, \xi_1, \dots, \xi_n)$ — однородный полином с постоянными коэффициентами степени l относительно $\lambda, \xi_1, \dots, \xi_n$ и степени $m < l$ относительно λ . Располагая этот полином по степеням λ , мы получим:

$$Q(\lambda, \xi_1, \dots, \xi_n) = P_{l-m}(\xi_1, \dots, \xi_n)\lambda^m + \dots + P_l(\xi_1, \dots, \xi_n), \quad (4)$$

где $P_k(\xi_1, \dots, \xi_n)$ — однородный полином степени k относительно (ξ_1, \dots, ξ_n) . Через ξ и x будем обозначать векторы $\xi = (\xi_1, \dots, \xi_n)$ и $x = (x_1, \dots, x_n)$.

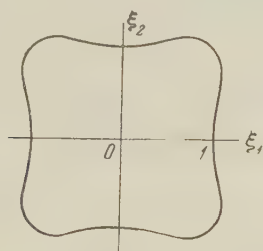


Рис. 1

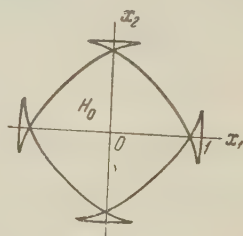


Рис. 2

Будем предполагать, что:

а) полином $P_{l-m}(\xi)$ на сфере $|\xi|^2 = 1$ не обращается в нуль; следовательно $l - m$ четное;

б) полином $P_l(\xi)$ также на сфере $|\xi|^2 = 1$ в нуль не обращается; следовательно l четное;

в) уравнение

$$Q(\lambda, \xi) = 0 \quad (5)$$

имеет относительно λ ровно m действительных и различных корней на сфере $|\xi|^2 = 1$.

Эти корни $\lambda_1 = \lambda_1(\xi), \dots, \lambda_m = \lambda_m(\xi)$ будут непрерывными (даже аналитическими) функциями $\xi = (\xi_1, \dots, \xi_m)$ на сфере $|\xi|^2 = 1$, из них $m/2$ будут положительными и $m/2$ отрицательными.

Отметим, что $Q_{\lambda'}(\lambda, \xi)|_{|\xi|^2=1} \neq 0$, так как все корни различны, следовательно и $\text{grad } Q(1, \xi) \neq 0$ при $|\xi| \neq 0$.

Таким образом, поверхность

$$Q(1, \xi) = 0, \quad (6)$$

являющаяся направляющей конуса (5), состоит из $m/2$ замкнутых поверхностей — овалов, не имеющих особых точек; эти овалы вложены друг в друга.

Кроме того, начало координат $\xi = 0$ является $(l - m)$ -кратной точкой поверхности и лежит внутри наименьшего овала.

Для уравнений (3), удовлетворяющих только что перечисленным условиям, устанавливаются формулы для фундаментального решения задачи Коши, аналогичные известным формулам Герглотца — Петровского.

Напомним, что решение $K(x-y, t)$ является фундаментальным решением задачи Коши, если оно удовлетворяет начальным условиям:

$$\frac{\partial^s K(x-y, 0)}{\partial t^s} = 0 \text{ при } s = 0, 1, \dots, m-2;$$

$$\frac{\partial^{(m-1)} K(x-y, 0)}{\partial t^{m-1}} = \delta(x-y),$$

где $\delta(x) = \delta(x_1, \dots, x_n)$ — δ -функция.

Формулы для фундаментальных решений таковы:

$$K(x-y, t) = a_{n,m} \int_{Q(1, \xi)=0} \frac{(-1)^N \omega[(x-y)\xi + t]}{|\text{grad } Q(1, \xi)|} P_{l-m}(\xi) ds. \quad (7)$$

Здесь:

1) Интегрирование ведется по всем $m/2$ овалам поверхности $Q(1, \xi) = 0$.

2) N — номер по порядку овала, считая от начала координат.

3) Функция $\omega(s)$, обычная или обобщенная в смысле Гельфанда — Шилова (4), определяется следующими равенствами:

а) при n нечетном

$$\omega(s) = s^{m-n-1} \text{sign } s, \quad \text{если } m-1 \geq n,$$

$$\omega(s) = \delta^{(n-m)}(s), \quad \text{если } n > m-1;$$

б) при n четном

$$\omega(s) = s^{m-n-1} \ln \frac{s}{s-t}, \quad \text{если } m-1 \geq n,$$

$$\omega(s) = \frac{1}{s^{n-m+1}}, \quad \text{если } n > m-1.$$

4) $a_{n,m}$ — постоянная при данных n и m .

5) ds — элемент площади поверхности.

Отметим, что если $l = m$, уравнение (3) превращается в гиперболическое, $P_0(\xi) = \text{const}$ и формулы (7) будут формулами Герглотца — Петровского.

Теорема 1. При перечисленных выше условиях для уравнения (3), если n нечетно и $n > m-1$, то связная компонента основания характеристического конуса в плоскости $t=0$, содержащая проекцию вершины конуса, является лакуной.

Обозначим эту компоненту H_0 . Из рассмотрения формулы (7) для нечетного n и для $n > m-1$ легко установить, что $K(x-y, t)$ в области H_0 обращается в нуль, а это и означает, что H_0 — лакуна.

Замечание. Пользуясь формулами (7), можно получить и некоторые другие критерии существования или отсутствия лакун у уравнения (3), например критерии В. А. Боровикова (2).

3. Рассмотрим уравнение

$$Q_\varepsilon \left(\frac{\partial}{\partial t}, \frac{\partial}{\partial x_1}, \dots, \frac{\partial}{\partial x_n} \right) u = 0, \quad (8)$$

где

$$Q_\varepsilon(\lambda, \xi) = \frac{a_{l-m}}{2} \varepsilon^{l-m} \lambda^l + \dots + a_2 \varepsilon^4 \lambda^{m+4} |\xi|^{l-m-4} + \\ + a_1 \varepsilon^2 \lambda^{m+2} |\xi|^{l-m-2} + Q(\lambda, \xi).$$

Всегда можно подобрать числа a_j так, чтобы при всех достаточно малых значениях ε многочлен $Q_\varepsilon(\lambda, \xi)$ соответствовал строго гиперболическому уравнению.

Пусть $\frac{a_{l-m}}{2} \varepsilon^{l-m} K_\varepsilon(x-y, t)$ — фундаментальное решение задачи Коши для гиперболического уравнения (8).

Обозначим

$$K_\varepsilon^*(x-y, t) = P_{l-m} \left(\frac{\partial}{\partial x_1}, \dots, \frac{\partial}{\partial x_n} \right) K_\varepsilon(x-y, t).$$

Конечно, как $K_\varepsilon(x, t)$, так и $K_\varepsilon^*(x, t)$ могут быть как обычными, так и обобщенными функциями. Тогда имеет место следующая

Теорема 2.

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} K_\varepsilon^*(x, t) = K(x, t),$$

где $K(x-y, t)$ — фундаментальное решение задачи Коши уравнения (3).

Поэтому, если в окрестности некоторой точки (x_1, \dots, x_n) при всех достаточно малых ε функция $K_\varepsilon^*(x, t) = 0$, то и $K(x, t) = 0$. Следовательно, эта окрестность принадлежит лакуне уравнения (3). Это позволяет получить критерии существования лакун у уравнения (3) из соответствующих критериев, установленных для гиперболического случая.

Таким образом, уравнение (3) можно рассматривать как предельное уравнение для гиперболического уравнения (8).

При $\varepsilon \rightarrow 0$ внутренние $\frac{l-m}{2}$ овалов поверхности $Q_\varepsilon(1, \xi) = 0$ стягиваются в точку, а остальные $\frac{m}{2}$ овалов превращаются в овалы поверхности (5).

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
25 II 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. Г. Петровский, Матем. сборн., 17, 3 (1945). ² В. А. Боровиков, ДАН, 106, № 4 (1956). ³ F. John, Comm. Pure and Appl. Math., 10, № 3 (1957). ⁴ И. М. Гельфанд, Г. Е. Шиллов, Обобщенные функции и действия над ними, в. 1, 1958.

Академик АН АрмССР М. М. ДЖРБАШЯН и Р. М. МАРТИРОСЯН

К ОБЩЕЙ ТЕОРИИ БИОРТОГОНАЛЬНЫХ ЯДЕР

В заметке одного из авторов ⁽¹⁾ были изучены вопросы квази-изометрических отображений гильбертовых пространств функций L^2_σ и, в частности, была дана аналитическая характеристика таких отображений, обобщающая классическую теорему Бохнера ⁽²⁾. Настоящая заметка по существу является продолжением этого исследования. Здесь вводятся понятия бесселевых и гильбертовых ядер и устанавливаются некоторые их свойства, являющиеся естественными континуальными аналогами результатов Н. К. Бари ⁽³⁻⁵⁾.

Пусть $\sigma_k(x)$ ($k = 1, 2$) — неубывающая функция, определенная и непрерывная справа на интервале (a_k, b_k) , где $-\infty \leq a_k < b_k \leq +\infty$, и ограниченной вариации в любом отрезке $[\alpha, \beta] \subset (a_k, b_k)$. Обозначим через $H_k = L^2_{\sigma_k}(a_k, b_k)$ гильбертово пространство всех σ_k -измеримых и суммируемых с квадратом на (a_k, b_k) функций.

Как показано в ⁽¹⁾, если операторы R_1 и R_{*1} , отображающие все H_1 на все H_2 , составляют изометрическую пару, т. е.

$$(R_1 f_1, R_{*1} f_2)_{\sigma_2} = (R_{*1} f_1, R_1 f_2)_{\sigma_1} = (f_1, f_2)_{\sigma_1} \quad (f_1, f_2 \in H_1),$$

где $(f, g)_{\sigma_k} = \int_{a_k}^{b_k} f(x) \overline{g(x)} d\sigma_k(x)$ — скалярное произведение в соответствующем пространстве H_k , то существуют такие ядра $\tilde{K}(\xi, x)$ и $\tilde{K}_*(\xi, x)$, что

$$\tilde{K}(\xi, x) \in H_1, \quad \tilde{K}_*(\xi, x) \in H_1 \quad (\xi \in (a_2, b_2)) \quad (1)$$

и при любом $f(x) \in H_1$ имеем

$$\int_{a_2}^{b_2} g(x) e_\xi(x) d\sigma_2(x) = \int_{a_1}^{b_1} \overline{\tilde{K}(\xi, x)} f(x) d\sigma_1(x), \quad (2)$$

$$\int_{a_2}^{b_2} g^*(x) e_\xi(x) d\sigma_2(x) = \int_{a_1}^{b_1} \overline{\tilde{K}_*(\xi, x)} f(x) d\sigma_1(x), \quad (3)$$

где $g(x) = R_1 f(x)$ и $g^*(x) = R_{*1} f(x)$. Здесь

$$e_\xi(x) = \begin{cases} 1, & x \in [0, \xi) \\ 0, & x \in [0, \xi) \end{cases}, \quad \xi > 0; \quad e_\xi(x) = \begin{cases} -1, & x \in [\xi, 0) \\ 0, & x \in [\xi, 0) \end{cases}, \quad \xi < 0. \quad (4)$$

Отметим, что $\tilde{K}(\xi, x)$ и $\tilde{K}_*(\xi, x)$ связаны соотношением

$$\int_{a_1}^{b_1} \overline{\tilde{K}(\xi, x)} \tilde{K}_*(\eta, x) d\sigma_1(x) = \int_{a_2}^{b_2} e_\xi(x) e_\eta(x) d\sigma_2(x) \quad (5)$$

и оба полны. При этом некоторое ядро $K(\xi, x)$ мы называем полным в H_1 , если из того, что $f(x) \in H_1$ и $\int_{a_1}^{b_1} K(\xi, x) \overline{f(x)} d\sigma_1(x) = 0$ при всех $\xi \in (a_2, b_2)$, следует, что $f(x) \equiv 0$. В частном случае изометрического оператора R , отображающего все H_1 на все H_2 , имеем $R = R_1 = R_{*1}$. В этом случае $\tilde{K}(\xi, x) \equiv \tilde{K}_*(\xi, x) \equiv K(\xi, x)$ и формулы (2), (3) и (5) имеют место, если везде заменить $\tilde{K}(\xi, x)$ и $\tilde{K}_*(\xi, x)$ через $K(\xi, x)$ и положить $g(x) = g^*(x) = Rf(x)$.

Полезно отметить следующую теорему

Теорема 1. Пусть при всех $\xi \in (a_2, b_2)$ имеем $K(\xi, x) \in H_1$, причем $K(\xi, x)$ полно в H_1 и удовлетворяет условию

$$\int_{a_1}^{b_1} \overline{K(\xi, x)} K(\eta, x) d\sigma_1(x) = \int_{a_2}^{b_2} e_{\xi}(x) e_{\eta}(x) d\sigma_2(x), \quad \xi, \eta \in (a_2, b_2), \quad (6)$$

при всех $\xi, \eta \in (a_2, b_2)$. Тогда существуют полное в H_2 ядро $H(\xi, x)$ и такой изометрический оператор V , отображающий все H_2 на все H_1 , что если положить $g(x) = V^{-1}f(x)$, то при всех $f(x) \in H_1$ и всех $\xi \in (a_2, b_2)$

$$\begin{aligned} \int_{a_2}^{b_2} g(x) e_{\xi}(x) d\sigma_2(x) &= \int_{a_1}^{b_1} \overline{K(\xi, x)} f(x) d\sigma_1(x), \\ \int_{a_1}^{b_1} f(x) e_{\xi}(x) d\sigma_1(x) &= \int_{a_2}^{b_2} \overline{H(\xi, x)} g(x) d\sigma_2(x), \end{aligned}$$

причем выполняются соотношения

$$\begin{aligned} \int_{a_2}^{b_2} \overline{H(\xi, x)} H(\eta, x) d\sigma_2(x) &= \int_{a_1}^{b_1} e_{\xi}(x) e_{\eta}(x) d\sigma_1(x), \quad \xi, \eta \in (a_1, b_1) \\ \int_{a_1}^{b_1} K(\xi, x) e_{\eta}(x) d\sigma_1(x) &= \int_{a_2}^{b_2} \overline{H(\eta, x)} e_{\xi}(x) d\sigma_2(x), \quad \xi \in (a_2, b_2), \quad \eta \in (a_1, b_1). \end{aligned}$$

Эта теорема оправдывает следующее определение. Всякое полное ядро $K(\xi, x)$ называется ядром изометрического оператора, если при всех $\xi, \eta \in (a_2, b_2)$ выполняется условие (6).

Условимся далее говорить, что функция $\tilde{K}(\xi, x)$, определенная при всех $\xi \in (a_2, b_2)$ и $x \in (a_1, b_1)$, является B -ядром, если существует такая функция $\tilde{K}_*(\xi, x)$, определенная при тех же ξ и x , что $\tilde{K}(\xi, x)$ и $\tilde{K}_*(\xi, x)$ удовлетворяют условиям (1) и (5) и, кроме того, оба полны. При этом $\tilde{K}_*(\xi, x)$ мы будем называть сопряженным с $\tilde{K}(\xi, x)$ ядром. Ясно, что сопряженное ядро определяется единственным образом. Очевидно также, что ядро, сопряженное с B -ядром, само является B -ядром.

Условимся далее говорить, что B -ядро $\tilde{K}(\xi, x)$ является бесселевым, если любой функции $f(x) \in H_1$ соответствует некоторая функция $g(\xi) \in H_2$ такая, что при всех $\eta \in (a_2, b_2)$

$$\int_{a_1}^{b_1} f(x) \overline{\tilde{K}_*(\eta, x)} d\sigma_1(x) = \int_{a_2}^{b_2} g(\xi) e_{\eta}(\xi) d\sigma_2(\xi). \quad (7)$$

Очевидно, что $g(\xi)$ определяется единственным образом.

Теорема 2. Для того чтобы B -ядро $\tilde{K}(\xi, x)$ было бесселевым, необходимо и достаточно, чтобы существовал такой линейный ограниченный

оператор A , отображающий H_1 в себя, что при всех $\xi \in (a_2, b_2)$

$$A\tilde{K}(\xi, x) = K(\xi, x), \quad (8)$$

где $K(\xi, x)$ — ядро некоторого изометрического оператора, отображающего H_1 на H_2 .

Введем теперь понятие гильбертова ядра. Будем говорить, что B -ядро $\tilde{K}_*(\xi, x)$ является гильбертовым, если любой функции $g(\xi) \in H_2$ соответствует некоторая функция $f(x) \in H_1$ такая, что

$$\int_{a_1}^{b_1} f(x) \overline{\tilde{K}(\eta, x)} d\sigma_1(x) = \int_{a_2}^{b_2} g(\xi) e_\eta(\xi) d\sigma_2(\xi). \quad (9)$$

Очевидно при этом, что функция $f(x)$ определяется единственным образом.

Теорема 3. Для того чтобы B -ядро $\tilde{K}_*(\xi, x)$ было гильбертовым, необходимо и достаточно, чтобы существовал такой линейный ограниченный оператор C , отображающий H_1 в себя, что при всех $\xi \in (a_2, b_2)$

$$\tilde{K}_*(\xi, x) = CK(\xi, x), \quad (10)$$

где $K(\xi, x)$ — ядро некоторого изометрического оператора.

Теорема 4. При выполнении любого из условий (8) или (10) соответствующие операторы A или C обратимы в том смысле, что из $Af = 0$ или $Cf = 0$ следует $f = 0$.

Теорема 5. Если некоторое B -ядро бесселево, то сопряженное с ним ядро гильбертово, и наоборот.

Теорема 6. Для того чтобы B -ядро $\tilde{K}(\xi, x)$ было бесселевым, необходимо и достаточно, чтобы существовал такой положительный ограниченный эрмитов оператор T , определенный на H_1 , чтобы при всех $\xi \in (a_2, b_2)$ выполнялось условие

$$\tilde{K}_*(\xi, x) = T\tilde{K}(\xi, x). \quad (11)$$

Можно доказать, что при выполнении условия (11) оператор обратим, т. е. из $Tf = 0$ следует $f = 0$.

Из этой теоремы немедленно вытекает аналогичное условие для гильбертовых ядер.

Условимся теперь называть некоторое B -ядро ядром Рисса — Фишера, если оно одновременно и бесселево и гильбертово. Легко видеть, что если одно из двух сопряженных B -ядер является ядром Рисса — Фишера, то и другое также.

Теорема 7. Если $\tilde{K}(\xi, x)$ — ядро Рисса — Фишера, то при любом $f(x) \in H_1$ существуют единственным образом определенные функции $g(x) \in H_2$ и $g^*(x) \in H_2$ такие, что имеют место равенства

$$\begin{aligned} \int_{a_2}^{b_2} g(x) e_\xi(x) d\sigma_2(x) &= \int_{a_1}^{b_1} \overline{\tilde{K}(\xi, x)} f(x) d\sigma_1(x); \\ \int_{a_2}^{b_2} g^*(x) e_\xi(x) d\sigma_2(x) &= \int_{a_1}^{b_1} \overline{\tilde{K}_*(\xi, x)} f(x) d\sigma_1(x). \end{aligned}$$

При этом существуют такие положительные константы M, m, K, k , что выполняются неравенства

$$m \|f\|_{\sigma_1} \leq \|g\|_{\sigma_2} \leq M \|f\|_{\sigma_1}; \quad k \|f\|_{\sigma_1} \leq \|g^*\|_{\sigma_2} \leq K \|f\|_{\sigma_1}.$$

Теорема 8. Для того чтобы B -ядро $\tilde{K}(\xi, x)$ было ядром Рисса — Фишера, необходимо и достаточно, чтобы существовал такой линейный ограниченный оператор A , отображающий H_1 на все H_1 , что $A\tilde{K}(\xi, x) =$

$= K(\xi, x)$, где $K(\xi, x)$ — ядро некоторого изометрического оператора. При этом оператор A имеет ограниченный обратный.

Теорема 9. Для того чтобы B -ядро $\tilde{K}(\xi, x)$ было ядром Рисса — Фишера, необходимо и достаточно, чтобы существовал такой ограниченный положительно-определенный эрмитов оператор T , определенный на H_1 , чтобы при всех $\xi \in (a_2, b_2)$ выполнялось условие (11).

Примем теперь следующее определение. B -ядро $\tilde{K}(\xi, x)$ называется базисным ядром или ядром Рисса в H_1 , если существует такое полное в H_2 ядро $\tilde{H}_*(\xi, x)$ ($x \in (a_2, b_2)$), связанное с $\tilde{K}(\xi, x)$ соотношением

$$\int_{a_1}^{b_1} \tilde{K}(\eta, x) e_{\xi}(x) d\sigma_1(x) = \int_{a_2}^{b_2} \overline{\tilde{H}_*(\xi, x)} e_{\eta}(x) d\sigma_2(x),$$

что любой функции $f(x) \in H_1$ соответствует некоторая функция $g(x) \in H_2$ такая, что

$$\int_{a_1}^{b_1} f(x) e_{\xi}(x) d\sigma_1(x) = \int_{a_2}^{b_2} \overline{\tilde{H}_*(\xi, x)} g(x) d\sigma_2(x),$$

причем

$$\int_{a_2}^{b_2} g(x) e_{\xi}(x) d\sigma_2(x) = \int_{a_1}^{b_1} f(x) \overline{\tilde{K}_*(\xi, x)} d\sigma_1(x).$$

Это определение оправдывается следующими соображениями. Пусть $\tilde{K}_n(x)$ и $\tilde{K}_n^*(x)$ — две полные последовательности функций в $L_2(a, b)$, составляющие биортогональную систему.

Положим

$$\tilde{K}(\xi, x) = \int_0^{\infty} \tilde{K}_n(x) e_{\xi}(x) d[u], \quad x \in (a, b), \quad \xi = 1, 2, \dots,$$

$$\tilde{H}_*(\xi, x) = \int_a^b \tilde{K}_n(u) e_{\xi}(u) du, \quad \xi \in (a, b), \quad x = 1, 2, \dots$$

Легко видеть, что если $\{\tilde{K}_n(x)\}$ — базис, то для $\tilde{K}(\xi, x)$ и $\tilde{H}_*(\xi, x)$ имеют место все те утверждения, которые были приняты в приведенном выше определении ядер Рисса.

Теорема 10. Всякое B -ядро $\tilde{K}(\xi, x)$, являющееся ядром Рисса — Фишера, является также ядром Рисса. При этом сопряженное ядро $\tilde{K}_*(\xi, x)$ также является ядром Рисса.

В заключение заметим, что, как было установлено в ⁽¹⁾ (теорема 3), если операторы R_1 и R_{*1} составляют изометрическую пару, то каждый из них порождает ядро Рисса в смысле приведенного выше определения, причем эти ядра сопряжены друг другу.

Институт математики и механики
Академии наук АрмССР

Поступило
25 II 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ М. М. Джрбашян, ДАН, 129, № 3, 456 (1959). ² Ф. Рисс, Б. Секе-фальви-Надь, Лекции по функциональному анализу, ИЛ, 1954. ³ Н. К. Бачи, ДАН, 54, 383 (1946). ⁴ Н. К. Бари, Уч. зап. МГУ, в. 148, 4, 69 (1951). ⁵ С. Камаж, Г. Штейнгауз, Теория ортогональных рядов, М., 1958.

Л. Е. ЕВТУШИК

ПРОИЗВОДНАЯ ЛИ И ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ УРАВНЕНИЯ ПОЛЯ ГЕОМЕТРИЧЕСКОГО ОБЪЕКТА

(Представлено академиком П. С. Александровым 20 II 1960)

Геометрическим объектом называется точка любого пространства представления некоторой группы. В настоящей статье рассматривается группа аналитических преобразований n переменных x^i . Эту группу можно определить системой n инвариантных форм ω^i , удовлетворяющих структурным уравнениям

$$D\omega^i = [\omega^k \omega_k^i] \quad (i, j, k = 1, \dots, n).$$

Нормальные продолжения исходного представления (x^i) этой группы вводят новые инвариантные формы $\omega_k^i, \dots, \omega_{k_1 \dots k_p}^i$, подчиненные структурным уравнениям

$$D\omega_{k_1 \dots k_p}^i = \sum_{\alpha=1}^p \frac{1}{\alpha! (p-\alpha)!} [\omega_{(k_1 \dots k_\alpha}^l \omega_{k_{\alpha+1} \dots k_p)l}^i] + [\omega_{k_1 \dots k_p}^l \omega_{k_1 \dots k_p}^i].$$

Любое представление $(x^i, \bar{\Gamma}^I)$ теперь определяется как пространство первых интегралов вполне интегрируемой системы форм

$$\omega^i, \quad \Delta \Gamma^I \equiv d\Gamma^I + \Gamma_i^{Ik} \omega_k^i + \Gamma_i^{Ik_l} \omega_{kl}^i + \dots + \Gamma_i^{Ik_1 \dots k_p} \omega_{k_1 \dots k_p}^i,$$

где все $\Gamma_i^{Ik_1 \dots k_p}$ — функции присоединенных инвариантов Γ^I .

Инварианты Γ^I истолковываются как относительные, а преобразующиеся $\bar{\Gamma}^I$ как абсолютные компоненты соответствующего локального геометрического объекта в точке x^i . Мы условимся совокупность форм $\omega_k^i, \dots, \omega_{k_1 \dots k_p}^i$ обозначать кратко $\omega_{K_p}^i$.

Условие инвариантности геометрического объекта $(x^i, \bar{\Gamma}^I)$ запишется тогда следующим образом:

$$\omega^i = 0, \quad d\Gamma^I + \Gamma_i^{IK_p} \omega_{K_p}^i = 0.$$

Возьмем в качестве пространства опорных элементов какое-либо пространство представления (x^i, \bar{p}^α) с инвариантными формами

$$\omega^i, \quad \Delta p^\alpha \equiv dp^\alpha + p_{iK_q}^{\alpha} \omega_{K_q}^i.$$

Пространство $(x^i, \bar{p}^\alpha, \bar{\Gamma}^I)$ также является пространством представления группы. Полем геометрического объекта $(x^i, \bar{\Gamma}^I)$ в пространстве опорных элементов (x^i, \bar{p}^α) называется многообразие $\bar{\Gamma}^I = f^I(x^i, \bar{p}^\alpha)$ в пространстве $(x^i, \bar{p}^\alpha, \bar{\Gamma}^I)$.

Конечные уравнения поля сразу приводят к дифференциальным уравнениям $\Delta \Gamma^I = \Gamma_\alpha^I \Delta p^\alpha + \Gamma_k^I \omega_k^i$, или

$$d\Gamma^I = -\Gamma_i^{IK_p} \omega_{K_p}^i + \Gamma_\alpha^I (dp^\alpha + p_{iK_q}^{\alpha} \omega_{K_q}^i) + \Gamma_k^I \omega_k^i. \quad (1)$$

Методом продолжений и охватов ⁽¹⁾ к данному полю инвариантно присоединяются поля других геометрических объектов. Нами показано, что дифференциальных уравнений (1) и операций продолжений и охватов достаточно для того, чтобы автоматически составлять производные Ли ⁽²⁾ любых порядков геометрического объекта данного поля и любого инвариантно к нему присоединенного поля. При этом производная Ли вычисляется в произвольной системе отнесения.

Дано векторное поле $\bar{V}^i = \bar{V}^i(x)$, относительно которого осуществляется дифференцирование Ли. Дифференциальные уравнения этого поля $\Delta V^i \equiv dV^i + V^k \omega_k^i = V_k^i \omega^k$ и их продолжения

$$\Delta V_{k_1 \dots k_s}^i = V_{k_1 \dots k_s k}^i \omega^k \quad (s = 1, 2, \dots)$$

определяют фундаментальный геометрический объект $(V^i, V_k^i, \dots, V_{k_1 \dots k_s}^i)$ порядка s , компоненты которого обозначим кратко $(V^i, V_{K_s}^i)$.

Теорема 1. *Относительные компоненты производной Ли поля геометрического объекта Γ^I выражаются правой частью уравнений (1) после замены в них ω^i на V^i , $\omega_{k_1 \dots k_s}^i$ на $V_{k_1 \dots k_s}^i$ и dp^α нулями:*

$${}^L D \Gamma^I = -\Gamma_{iK_p}^{IK_p} V_{K_p}^i + \Gamma_{\alpha p}^{iK_p} V_{K_p}^i + \Gamma_k^I V^k.$$

Следствие 1. *Производная Ли опорного объекта, а также объекта $(V^i, V_k^i, \dots, V_{k_1 \dots k_s}^i)$ равна нулю.*

Следствие 2. *Если функции $\Pi^Q = \Phi^Q(\Gamma^I)$ определяют охват поля геометрического объекта Π^Q полем Γ^I , то*

$${}^L D \Pi^Q = \frac{\partial \Phi^Q}{\partial \Gamma^I} {}^L D \Gamma^I.$$

Следствия 1 и 2 дают

Следствие 3. *Производная Ли второго порядка выражается через производную Ли продолженного объекта по формулам*

$${}^L D^2 \Gamma^I = -{}^L D(\Gamma_{iK_p}^{IK_p}) V_{K_p}^i + D(\Gamma_\alpha^I) p^{\alpha K_q} V_{K_q}^i + {}^L D(\Gamma_k^I) V^k.$$

Таким образом, продолжение операции дифференцирования Ли сводится к нормальным продолжениям уравнений (1). Знание конечного закона преобразования всех получаемых при продолжениях и охватах объектов становится ненужным.

Объединение объекта Γ^I и его производной Ли $\bar{\Gamma}^I = {}^L D \Gamma^I$ есть также геометрический объект.

Теорема 2. *Инвариантными формами представления $(x^i, \bar{\Gamma}^I, \bar{\bar{\Gamma}}^{*I})$ являются формы*

$$\omega^i, \quad \Delta \Gamma^I = d\Gamma^I + \Gamma_{iK_p}^{IK_p} \omega_{K_p}^i, \quad \Delta \bar{\Gamma}^I = d\bar{\Gamma}^I + \frac{\partial \Gamma_{iK_p}^{IK_p}}{\partial \Gamma^K} \bar{\Gamma}^{*K} \omega_{K_p}^i.$$

Отсюда непосредственно следует, что производная Ли объекта Γ^I образует самостоятельный (и притом линейный однородный) объект лишь в случае, когда объект Γ^I линейный.

Пример. Мы применим данную здесь теорию производной Ли для отыскания инвариантной формы уравнений Эйлера и вариаций интеграла

$$I = \int F(x^i, x_\alpha^i, x_{\alpha\beta}^i) [dt^1 \dots dt^p] \quad (i, j, k = 1, \dots, n; \alpha, \beta, \gamma = 1, \dots, p),$$

распространенного по p -мерной поверхности $x^i = \varphi^i(t^\alpha)$ и содержащего первые и вторые частные производные $x_\alpha^i = \partial x^i / \partial t^\alpha$ и $x_{\alpha\beta}^i = \partial^2 x^i / \partial t^\alpha \partial t^\beta$. Пространство параметров t^α (так же как и пространство (x^i)) подвергается группе аналитических преобразований с соответствующими инвариантными формами θ^α и их нормальными продолжениями $\theta_{\beta_1 \dots \beta_r}^\alpha$. Последовательные продолжения дифференциальных уравнений $\omega^i = \lambda_\alpha^i \theta^\alpha$ поверхности дают

$$\Delta \lambda_\alpha^i \equiv d\lambda_\alpha^i + \lambda_\alpha^k \omega_k^i - \lambda_\beta^i \theta_\alpha^\beta = \lambda_{\alpha\beta}^i \theta^\beta,$$

$$\Delta \lambda_{\alpha\beta}^i \equiv d\lambda_{\alpha\beta}^i + \lambda_{\alpha\beta}^k \omega_k^i - \lambda_{\gamma\beta}^i \theta_\alpha^\gamma - \lambda_{\alpha\gamma}^i \theta_\beta^\gamma + \lambda_\alpha^k \lambda_\beta^l \omega_{kl}^i - \lambda_\gamma^i \theta_{\alpha\beta}^\gamma = \lambda_{\alpha\beta\gamma}^i \theta^\gamma.$$

Система форм $(\theta^\alpha, \omega^i, \Delta \lambda_\alpha^i, \Delta \lambda_{\alpha\beta}^i)$ вполне интегрируема и определяет пространство представления $(t^\alpha, x^i, x_\alpha^i, x_{\alpha\beta}^i)$ прямого произведения групп, действующих в пространствах (t^α) и (x^i) . Запишем наш интеграл в инвариантной форме:

$$I = \int [\theta^1 \dots \theta^p].$$

Величины $(t^\alpha, x^i, x_\alpha^i, x_{\alpha\beta}^i, F)$ вместе также определяют пространство представления с инвариантными формами $\theta^\alpha, \omega^i, \Delta \lambda_\alpha^i, \Delta \lambda_{\alpha\beta}^i, df - f\theta_\alpha^\alpha$. Подынтегральная функция порождает гиперповерхность в нем с дифференциальным уравнением

$$df - f\theta_\alpha^\alpha = f_\alpha \theta^\alpha + f_i \omega^i + f_i^\alpha \Delta \lambda_\alpha^i + f_i^{\alpha\beta} \Delta \lambda_{\alpha\beta}^i. \quad (2)$$

Первое продолжение уравнения (2) дает

$$\begin{aligned} df_\alpha - f_\beta \theta_\alpha^\beta - f_\alpha \theta_\beta^\beta - f\theta_{\beta\alpha}^\beta + f_k^\beta \lambda_\gamma^k \theta_{\beta\alpha}^\gamma + 2f_k^{\tau\beta} \lambda_\tau^\gamma \theta_{\beta\alpha}^\gamma + f_k^{\beta\gamma} \lambda_\tau^k \theta_{\alpha\beta\gamma}^\tau = \\ = f_{\alpha\beta} \theta^\beta + f_{\alpha i} \omega^i + f_{\alpha i}^\beta \Delta \lambda_\beta^i + f_{\alpha i}^{\beta\gamma} \Delta \lambda_{\beta\gamma}^i, \\ df_i - f_k \omega_k^i - f_i \theta_\alpha^\alpha - f_k^\alpha \lambda_\alpha^l \omega_{il}^k - f_k^{\alpha\beta} \lambda_{\alpha\beta}^l \omega_{il}^k - f_j^{\alpha\beta} \lambda_\alpha^k \lambda_\beta^l \omega_{ikl}^j = \\ = f_{\alpha i} \theta^\alpha + f_{ik} \omega^k + f_{ik}^\alpha \Delta \lambda_\alpha^k + f_{ik}^{\alpha\beta} \Delta \lambda_{\alpha\beta}^k, \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} df_i^\alpha + f_i^\beta \theta_\beta^\alpha - f_k^\alpha \omega_k^i - f_i^\alpha \theta_\beta^\beta - 2f_k^{\alpha\beta} \lambda_\beta^l \omega_{il}^k + f_i^{\beta\gamma} \theta_{\beta\gamma}^\alpha = \\ = f_{\beta i}^\alpha \theta^\beta + f_{ki}^\alpha \omega^k + f_{ik}^{\alpha\beta} \Delta \lambda_\beta^k + f_{ik}^{\alpha\beta\gamma} \Delta \lambda_{\beta\gamma}^k, \end{aligned}$$

$$df_i^{\alpha\beta} + f_i^{\gamma\beta} \theta_\gamma^\alpha + f_i^{\alpha\gamma} \theta_\beta^\beta - f_k^{\alpha\beta} \omega_k^i - f_i^{\alpha\beta} \theta_\gamma^\gamma = f_{\gamma i}^{\alpha\beta} \theta^\gamma + f_{ki}^{\alpha\beta} \omega^k + f_{ki}^{\gamma\alpha\beta} \Delta \lambda_\gamma^k + f_{ik}^{\alpha\beta\tau\sigma} \Delta \lambda_{\tau\sigma}^k.$$

При этом должны быть выполнены условия независимости интеграла от параметрического представления

$$f_\alpha = 0, \quad f_k^\alpha \lambda_\beta^k + 2f_k^{\alpha\gamma} \lambda_{\gamma\beta}^k - f\delta_\beta^\alpha = 0, \quad f_k^{\alpha\beta} \lambda_\gamma^k = 0. \quad (4)$$

Теперь мы можем составить первую и вторую вариации интеграла, учитывая, в соответствии с теоремой 1, лишь уравнения (2) и (3), выражения форм $\Delta \lambda_\alpha^i, \Delta \lambda_{\alpha\beta}^i$ и полагая в процессе составления $\theta_{\beta_1 \dots \beta_r}^\alpha = 0$:

$$\delta I = \int \overset{L}{D} f [\theta^1 \dots \theta^p] = \int (f_i V^i + f_i^\alpha \lambda_\alpha^k V_k^i + f_i^{\alpha\beta} (\lambda_\alpha^k V_k^i + \lambda_\alpha^k \lambda_\beta^l V_{kl}^i)) [\theta^1 \dots \theta^p].$$

Обозначим $\lambda_\alpha^k V_k^i \equiv \overset{L}{\Lambda}_\alpha^i, \lambda_{\alpha\beta}^k V_k^i + \lambda_\alpha^k \lambda_\beta^l V_{kl}^i \equiv \overset{L}{\Lambda}_{\alpha\beta}^i$. Замечая, что, в силу следствия 1, $\overset{L}{D} \Lambda_\alpha^i = 0$ и $\overset{L}{D} \Lambda_{\alpha\beta}^i = 0$, получаем вторую вариацию

$$\delta^2 I = \int \overset{L}{D}^2 f [\theta^1 \dots \theta^p] = \int (\overset{L}{D} f_i V^i + \overset{L}{D} f_i^\alpha \overset{L}{\Lambda}_\alpha^i + \overset{L}{D} f_i^{\alpha\beta} \overset{L}{\Lambda}_{\alpha\beta}^i) [\theta^1 \dots \theta^p],$$

где производную L_i от $f_i, f_i^\alpha, f_i^{\alpha\beta}$ получаем из уравнений (3):

$$D^L f_i = f_k V_i^k + f_k^\alpha \lambda_\alpha^l V_{il}^k + f_k^{\alpha\beta} \lambda_{\alpha\beta}^l V_{il}^k + f_j^{\alpha\beta} \lambda_{\alpha\beta}^l V_{ikl}^j + f_{ik} V^k + f_{ik}^\alpha \Lambda_\alpha^k + f_{ik}^{\alpha\beta} \Lambda_{\alpha\beta}^k,$$

$$D^L f_i^\alpha = f_k^\alpha V_i^k + 2f_k^{\alpha\beta} \lambda_\beta^l V_{il}^k + f_{ki}^\alpha V^k + f_{ik}^{\alpha\beta} \Lambda_\beta^k + f_{ik}^{\alpha\beta\gamma} \Lambda_{\beta\gamma}^k,$$

$$D^L f_i^{\alpha\beta} = f_k^{\alpha\beta} V_i^k + f_{ki}^{\alpha\beta} V^k + f_{ki}^{\alpha\beta\gamma} \Lambda_\gamma^k + f_{ik}^{\alpha\beta\tau\sigma} \Lambda_{\tau\sigma}^k.$$

Укажем в заключение инвариантную форму уравнений Эйлера

$$h_k \equiv f_k - f_{k;\alpha}^{\alpha'} + f_{k;\alpha}^{\alpha\beta} \beta = 0,$$

где $f_{k;\beta}^\alpha = f_{lk}^\alpha \lambda_\beta^l + f_{kl}^{\alpha\gamma} \lambda_{\gamma\beta}^l + f_{kl}^{\alpha\tau\sigma} \lambda_{\tau\sigma\beta}^l$ есть результат применения к f_k^α оператора полной производной по параметрам t^β и $f_{k;\tau;\sigma}^{\alpha\beta}$ — результат двукратного применения этого оператора к $f_k^{\alpha\beta}$. Величины h_k образуют относительный ковектор, компоненты которого, в силу (4), линейно зависимы: $h_k \lambda_\alpha^k = 0$.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
16 II 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Г. Ф. Лаптев, Тр. III Всесоюз. матем. съезда, 3, 1958, стр. 409. ² Б. Л. Лаптев, Тр. семинара по векторн. и тензорн. анализу при МГУ, в. 10, 227 (1956).

В. КАБАЙЛА

О НЕКОТОРЫХ ЗАДАЧАХ ИНТЕРПОЛЯЦИИ В КЛАССЕ H_p ПРИ $p < 1$

(Представлено академиком В. И. Смирновым 18 II 1960)

1. В работах ⁽¹⁻⁵⁾ среди других вопросов рассматривается следующая задача: даны n точек $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$ ($|\lambda_k| < 1$) и n чисел c_1, c_2, \dots, c_n ; требуется найти функцию класса H_p , интерполирующую в точках λ_k значения c_k , с наименьшей нормой* по сравнению с другими функциями того же класса, интерполирующими те же значения. Искомая в задаче функция в дальнейшем называется минимальной. В указанных работах доказывалось существование, общий вид и единственность минимальной функции в случае $p \geq 1$. В частности, в ⁽⁴⁾ доказывалось: для того чтобы функция $f(z)$ была минимальной в классе H_p , $p \geq 1$, относительно заданных λ_k и c_k , необходимо и достаточно, чтобы $f(z)$ имела вид

$$f(z) = A \prod' \frac{z - \alpha_k}{1 - \bar{\alpha}_k z} \prod_{k=1}^{n-1} (1 - \bar{\alpha}_k z)^{2/p} \prod_{k=1}^n (1 - \bar{\lambda}_k z)^{-2/p}, \quad (1)$$

где $A, \alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_{n-1}$ ($|\alpha_k| \leq 1$) — некоторые константы, а произведение \prod' распространяется на некоторые или на все α_k , для которых $|\alpha_k| < 1$. Существование минимальной функции в классе H_p , $p > 0$, следует тривиально из принципа компактности.

Автор настоящей статьи рассматривает форму минимальной функции и вопрос об ее единственности в случае $p < 1$.

2. Теорема 1. Если функция $f(z)$ минимальная в классе H_p , $p > 0$, относительно заданных λ_k и c_k ($k = 1, 2, \dots, n$); $b(z)$ — произведение Бляшке, составленное для нулей $f(z)$, то функция

$$g(z) = \left[\frac{f(z)}{b(z)} \right]^{p/p'} b(z), \quad \text{где } p' > p, \quad (2)$$

является минимальной и притом единственной минимальной в классе $H_{p'}$ относительно λ_k и своих значений (для кратных λ_k — относительно значений соответствующих производных) в этих точках.

* Норма функции $f(z) \in H_p$, $p > 0$, определяется равенством

$$\|f\|_{H_p} = \left\{ \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} |f(e^{i\theta})|^p d\theta \right\}^{1/p}, \quad \text{где } f(e^{i\theta}) = \lim_{r \rightarrow 1} f(re^{i\theta}).$$

Очевидно, при $p < 1$ название «норма» можно сохранить лишь условно, так как в этом случае вообще не удовлетворяется неравенство треугольника.

Схема доказательства такова. Допустив, что существует минимальная функция $g^*(z) \in H_{p'}$, $g^*(z) \neq g(z)$, интерполирующая те же значения, как и $g(z)$ в точках λ_k (т. е. $\|g^*\|_{H_{p'}} \leq \|g\|_{H_p}$), получили бы:

1) если $\|g^*\|_{H_{p'}} < \|g\|_{H_p}$, то выводится и $\|f^*\|_{H_p} < \|f\|_{H_p}$, где

$$f^*(z) = \left[\frac{g^*(z)}{b(z)} \right]^{p'/p-1} g^*(z)$$

интерполирует те же значения, как $f(z)$ в точках λ_k , а этого быть не может, так как $f(z)$ минимальная;

2) если $\|g^*\|_{H_{p'}} = \|g\|_{H_p}$, то выводится, что почти везде $|g^*(e^{i\theta})| = |g(e^{i\theta})|$; отсюда выводится $g^*(z) \equiv g(z)$, чего не может быть по допущению.

Теорема 2. Минимальная в классе H_p , $0 < p < 1$, функция имеет вид (1).

Для доказательства достаточно применить теорему 1 при $p' \geq 1$. Тогда минимальная функция (2), как известно, должна иметь вид (1) (где $p = p'$), а тем самым и

$$f(z) = \left[\frac{g(z)}{b(z)} \right]^{p'/p} b(z) \quad (3)$$

будет иметь вид (1), так как преобразование (3) изменяет в выражении (1) только p .

Определение. Назовем индексом минимальности (p_0) точную нижнюю грань тех p , для которых выражение (1) (с фиксированными α_k , λ_k и нулями) является минимальной функцией относительно точек λ_k и своих значений в этих точках, а индексом единственности (p_0^*) — точную нижнюю грань тех p , для которых указанное выражение является единственной минимальной функцией.

Очевидно, по определению $p_0 \leq p_0^*$.

Из теоремы 1 и исследования интерполяционной задачи в случае $\lambda_1 = \lambda_2 = 0$; $c_1 = 1$, $c_2 > 0$ следует:

Теорема 3. Индекс минимальности p_0 равен индексу единственности и, при соответствующем подборе λ_k и c_k ($k = 1, 2, \dots, n$) может принимать любые значения из интервала $[0, 1]$; при $p = p_0$ функция (1) является минимальной, но может быть неединственной минимальной.

Пример. Функция $f_1(z) = (1+z)^2$ является минимальной в классе H_1 в случае $\lambda_1 = \lambda_2 = 0$ относительно значений $c_1 = 1$, $c_2 = 2$ (т. е. $f_1(0) = 1$, $f_1'(0) = 2$), но функция $f_p(z) = (1+z)^{2/p}$ не будет минимальной ни в одном классе H_p при $p < 1$.

Замечание. При $\lambda_1 = \lambda_2 = 0$ и любом $p < 1$ существует единственное значение отношения $|c_2/c_1|$, при котором в классе H_p существуют две различные минимальные функции относительно λ_1, λ_2 ; c_1, c_2 (т. е. интерполирующие одинаковые значения).

3. Из исследования интерполяционной задачи в случае $\lambda_1 = \lambda_2 = 0$ получается точная оценка для $|f'(z)|$. В частности для $f(z) \in H_p$, $p < 1$, справедлива оценка

$$|f'(z)| \leq \frac{h(z) \|f\|_{H_p}}{(1 - |z|^2)^{1/p+1}}, \quad (4)$$

где $h(z)$ — ограниченная действительная функция, определяемая равенством

$$h(z) = \max \left\{ 2 \left(1 - \frac{p}{2} \right)^{1/p} \left(1 + \frac{|z|}{\sqrt{p(2-p)}} \right), \right. \\ \left. \frac{2}{p} \left[1 + 2 \left(\frac{|z|}{2-p} \right)^2 + \frac{p}{2-p} - \frac{2|z|}{2-p} \sqrt{\left(\frac{|z|}{2-p} \right)^2 + \frac{p}{2-p}} \right]^{1/p} \right\}.$$

Вильнюсский государственный университет
им. В. Капсукаса

Поступило
16 II 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ С. Я. Хавинсон, Уч. зап. МГУ, математика, 6, 148, 133 (1955). ² С. Я. Хавинсон, Матем. сборн., 36 (78), 3, 445 (1955). ³ S. Kakeya, Trans. Am. Math. Soc., 22, 489 (1921). ⁴ A. J. Macintyre, W. W. Rogosinski, Acta Math., 82, 275 (1950). ⁵ J. L. Walsh, Interpolation and Approximation by Rational Functions in the Complex Domain, N. Y., 1935.

М. Б. КАПИЛЕВИЧ

О СМЕШАННЫХ КРАЕВЫХ ЗАДАЧАХ ДЛЯ СИНГУЛЯРНЫХ
УРАВНЕНИЙ ГИПЕРБОЛИЧЕСКОГО ТИПА

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 29 I 1960)

Обозначим через $u(x, y, \beta, \beta')$ и $\bar{u}(x, y, \beta, \beta')$ решения уравнения

$$(y-x)u_{xy} + \beta' u_x - \beta u_y = 0 \quad (0 \leq \beta < 1/2, 0 \leq \beta' < 1/2), \quad (1)$$

принадлежащие к классу L_2 в области $D (0 \leq x \leq y \leq x_0)$ полуплоскости $y \geq x$ и удовлетворяющие на двух границах этой области краевым условиям:

$$u(0, y) = 0, \quad u(x, x) = \tau(x), \quad \tau(0) = 0; \quad (2a)$$

$$\bar{u}(0, y) = 0, \quad \bar{u}_\eta(x, x) = \nu(x). \quad (2b)$$

Положим при этом, что $\tau(x)$ и $\nu(x)$ дважды непрерывно дифференцируемые функции на отрезке $(0, x_0)$, $\eta = -\left(\frac{y-x}{2-a-a'}\right)^{1-\beta-\beta'}$ ($a = 2\beta$, $a' = 2\beta'$).

Теорема 1. Пусть начальные значения $\tau_1(x)$ и $\tau_2(x)$ связаны равенством $\tau_2(x) = P(x)\tau_1(x)$, где $P(x)$ — произвольная интегрируемая на $(0, x_0)$ ($0 < x_0 \leq x_0$) функция. Тогда для соответствующих решений u_1, u_2 задачи (2a) при $\beta'_2 > \beta'_1 \geq 0$, $\Gamma(\beta'_2)\Gamma(1-\beta_1)\Gamma(1-\beta'_1)\Gamma(1-\beta_2-\beta'_2)\kappa_1 = -\Gamma(1-\beta_2)\Gamma(1-\beta_1-\beta'_1)$ выполняется соотношение

$$u_2(x, y, \beta_2, \beta'_2) = \int_0^x K_1(x, y, \xi, \beta_1, \beta'_1, \beta_2, \beta'_2) u_1(\xi, y, \beta_1, \beta'_1) d\xi, \quad (3)$$

в котором

$$K_1 = \kappa_1(y-x)^{1-\beta_2-\beta'_2}(y-\xi)^{\beta_1+\beta'_1-1} D_\xi \Omega(\xi),$$

$$\Omega(\xi) = \int_\xi^x P(t)(y-t)^{-\beta}(t-\xi)^{-\beta'_1}(x-t)^{\beta_2-1} dt \quad (D_x = \partial/\partial x, \beta = \beta_1 - \beta_2).$$

Аналогичная формула связи при $\beta'_2 = \beta'_1$, $\kappa_0\Gamma(1-\beta_1)\Gamma(1-\beta_2-\beta'_1) = \Gamma(1-\beta_2)\Gamma(1-\beta_1-\beta'_1)$, $K_2(\xi) = K_1|_{\beta'_2=\beta'_1}$ имеет вид

$$u_2(x, y, \beta_2, \beta'_1) - \kappa_0 P(x) u_1(x, y, \beta_1, \beta'_1) = \int_0^x K_2(\xi) u_1(\xi, y, \beta_1, \beta'_1) d\xi. \quad (4)$$

Если, в частности, $P(x) = 1$, $\beta' = \beta'_2 - \beta'_1$, $\omega(x-y) = x - \xi$,

$$\bar{\kappa}_1\Gamma(\beta')\Gamma(1-\beta_1)\Gamma(1-\beta_2-\beta'_2) = \Gamma(1-\beta_2)\Gamma(1-\beta_1-\beta'_1),$$

то

$$K_1 = \bar{\kappa}_1(y-x)^{1-\beta_1-\beta'_2}(y-\xi)^{\beta_1+\beta'_1-1}(x-\xi)^{\beta'-1} F(\beta, \beta'_2, \beta'; \omega),$$

$$K_2 = -\kappa_0\beta\beta'_1(y-x)^{-\beta_1-\beta'_1}(y-\xi)^{\beta_1+\beta'_1-1} F(1+\beta, 1+\beta'_1, 2; \omega).$$

Наиболее простую форму принимает (3), когда $\beta_2 = \beta_1$, $\tau_2(x) = \tau_1(x)$.
А именно, здесь

$$\kappa_2\Gamma(\beta')\Gamma(1-\beta_1-\beta'_2) = \Gamma(1-\beta_1-\beta'_1), \quad \beta'_2 > \beta'_1 \geq 0,$$

$$u_2(x, y, \beta_1, \beta'_2) = \kappa_2(y-x)^{1-\beta_1-\beta'_2} \int_0^x (x-\xi)^{\beta'-1}(y-\xi)^{\beta_1+\beta'_1-1} u_1(\xi, y, \beta_1, \beta'_1) d\xi. \quad (5a)$$

Ограничиваясь классом начальных значений $\tau(x)$, $(n+1)$ раз непрерывно дифференцируемых на интервале $(0, x_0)$, можно заменить (5a) разложением

$$u_2(x, y, \beta_1, \beta'_2) = \sum_{k=0}^n \frac{(x-y)^k}{k!} B_x(k+\beta', 1-k-\beta_1-\beta'_2) D_x^k u_1(x, y, \beta_1, \beta'_1) + R_n, \quad (5b)$$

в котором $B_z(p, q) = p^{-1} z^p F(p, 1-q, 1+p; z)$ — неполная бета-функция, а

$$R_n = \frac{(-1)^{n+1} x_2}{(n+1)!} (y-x)^{1-\beta_1-\beta'_2} \int_0^x \xi^{n+\beta'} (y-x+\xi)^{\beta_1+\beta'_1-1} D_n^{n+1} u_1(\eta, y, \beta_1, \beta'_1) d\xi$$

($\eta = x - \theta\xi$, $0 < \theta < 1$). В случае бесконечно дифференцируемой функции $\tau(x)$ (5b) при $n \rightarrow \infty$ дает двойной ряд, равномерно и абсолютно сходящийся в области D , который в символической записи сводится к функции Humbert'a $\Phi_1(\alpha, \beta, \gamma, X, Y)$ (1):

$$u_2(x, y, \beta_1, \beta'_2) = \bar{x}_2 \rho^{\beta'} \Phi_1(\beta', 1-\beta_1-\beta'_1, 1+\beta'; -\rho, -\delta_x) u_1(x, y, \beta_1, \beta'_1). \quad (6)$$

Здесь $\rho(y-x) = x$, $\delta_x = x D_x$, $\bar{x}_2 \rho^{\beta'} = x_2$. Прямое следствие равенств (5) является:

Теорема 2. Если на отрезке $(0, x_0)$ производная $\tau'(x)$ положительна, то при $\beta = \text{const}$ в любой фиксированной точке (x, y) области D функции $u(x, y, \beta, \beta')$ убывает с ростом параметра β' .

Теорема 3. Решения \bar{u}_1, \bar{u}_2 , для которых $\beta_1 > \beta_2 \geq 0$, $v_2(x) = P(x) v_1(x)$, связаны равенством

$$\bar{u}_2(x, y, \beta_2, \beta'_2) = \int_0^x K_3(x, y, \xi, \beta_1, \beta'_1, \beta_2, \beta'_2) \bar{u}_1(\xi, y, \beta_1, \beta'_1) d\xi, \quad (7)$$

причем теперь $x_3 \Gamma(\beta_1) \Gamma(\beta'_1) \Gamma(1-\beta_2) \Gamma(\beta_2+\beta'_2) (2-a_1-a'_1)^{\beta_1+\beta'_1} = -\Gamma(\beta'_2) \Gamma(\beta_1+\beta'_1) (2-a_2-a'_2)^{\beta_2+\beta'_2}$,

$$K_3 = x_3 D_\xi \int_\xi^x P(t) (x-t)^{-\beta_2} (y-t)^{-\beta'} (t-\xi)^{\beta_1-1} dt.$$

Когда $\beta_2 = \beta_1$ — левую часть формулы (7) следует заменить выражением $\bar{u}_2 + x_3 \Gamma(\beta_1) \Gamma(1-\beta_1) (y-x)^{-\beta'} P(x) u_1$, а для значений $v_2(x) = v_1(x)$ нужно положить там $\bar{K}_3 = x_4 (y-x)^{-\beta'} (x-\xi)^{\beta-1} F(\beta', 1-\beta_2, \beta; \omega)$; $x_4 \Gamma(\beta) = -\Gamma(\beta_1) \Gamma(1-\beta_2) x_3$. При преобразовании интегралов u , как и выше для u , наряду со случаем неизменного параметра β , следует выделить другой особый случай постоянных значений β' . А именно, если $\beta'_2 = \beta'_1$, ядро \bar{K}_3 , вырождаясь, дает

$$\bar{u}_2(x, y, \beta_2, \beta'_1) = \bar{x}_4 \int_0^x (x-\xi)^{\beta-1} \bar{u}_1(\xi, y, \beta_1, \beta'_1) d\xi \quad (\bar{x}_4 = x_4|_{\beta'=0}). \quad (8a)$$

Полагая здесь $v(x) \subset L_{n+1}(0, x_0)$, найдем далее

$$\bar{u}_2(x, y, \beta_2, \beta'_1) = \bar{x}_4 x^\beta \sum_{k=0}^n \frac{(-x)^k}{k! (k+\beta)} D_x^k \bar{u}_1(x, y, \beta_1, \beta'_1) + R_n, \quad (8b)$$

$$R_n = \frac{\bar{x}_4}{n!} \int_0^x (x-\xi)^{n+\beta} B_{\frac{\xi}{x-x}}(1+n, \beta) D_\xi^{n+1} \bar{u}_1(\xi, y, \beta_1, \beta'_1) d\xi.$$

В пределе, когда $n \rightarrow \infty$, сумма (8a) в классе $L_\infty(0, x_0)$ функций $v(x)$ может быть заменена бесконечным рядом

$$\bar{u}_2(x, y, \beta_2, \beta'_1) = \bar{x}_4 \Gamma(\beta) x^\beta \gamma^* (\beta, \delta_x) \bar{u}_1(x, y, \beta_1, \beta'_1), \quad (8c)$$

где $\beta_1 > \beta_2 \geq 0$; $\gamma(p, z) = \Gamma(p) z^p \gamma^*(p, z)$ — неполная гамма-функция Эйлера.

Теорема 4. Пусть $\tau(x) = P(x) \nu(x)$, $\beta_1 > 0$, $\beta'_1 > 0$, $\beta_2 \geq 0$, $\beta'_2 > 0$,
 $\mu_1 \Gamma(\beta_1) \Gamma(\beta'_1) \Gamma(\beta'_2) \Gamma(1 - \beta_2 - \beta'_2) (2 - a_1 - a'_1)^{\beta_1 + \beta'_1} = 2 \Gamma(1 - \beta_2) \Gamma(\beta_1 + \beta'_1)$,
 а функция M_1 определена выражением

$$M_1 = \mu_1 (y - x)^{1 - \beta_2 - \beta'_2} \int_{\xi}^x P(t) (x - t)^{\beta'_2 - 1} (y - t)^{\beta_2 + \beta'_1 - 1} (t - \xi)^{\beta_1 - 1} dt.$$

Тогда $\bar{u}_1(x, y, \beta_1, \beta'_1)$ преобразуется в $u_2(x, y, \beta_2, \beta'_2)$ соотношением

$$u_2(x, y, \beta_2, \beta'_2) = \int_0^x M_1(\xi) D_{\xi} \bar{u}_1(\xi, y, \beta_1, \beta'_1) d\xi. \quad (9a)$$

В частности, если $P(x) = 1$, $M_1 = \bar{\mu}_1 (y - x)^{-\beta'_1} (x - \xi)^{\beta_1 + \beta'_2 - 1} F(1 - \beta'_1 - \beta_2, \beta_2, \beta_1 + \beta'_2; \omega)$, $\mu_1 \Gamma(\beta_1 + \beta'_2) = \mu_1 \Gamma(\beta_1) \Gamma(\beta'_2)$. Это ядро становится элементарным при $\beta_2 = 1 - \beta_1$, когда $\mu_0 = \bar{\mu}_1|_{\beta_2=1-\beta_1}$,

$$u_2(x, y, 1 - \beta_1, \beta'_2) = \mu_0 (y - x)^{-\beta'_2} \int_0^x (x - \xi)^{\beta_1 + \beta'_2 - 1} D_{\xi} \bar{u}_1(\xi, y, \beta_1, \beta'_1) d\xi. \quad (9b)$$

Решая интегральные уравнения (9) относительно \bar{u} и считая $\nu(x) = P(x) \tau(x)$, $\bar{P}(x) P(x) = 1$, получим обратные связи. Так, в случае $\beta_2 + \beta'_1 < 1$

$$\bar{u}_2(x, y, \beta_2, \beta'_2) = \int_0^x M_2(\xi) u_1(\xi, y, \beta_1, \beta'_1) d\xi, \quad (10a)$$

$$M_2 = \mu_2 (y - \xi)^{\beta_1 + \beta'_1 - 1} D_{\xi} \int_{\xi}^x \bar{P}(t) (x - t)^{-\beta_2} (y - t)^{1 - \beta_1 - \beta'_2} (t - \xi)^{-\beta'_1} dt,$$

$$2\mu_2 \Gamma(1 - \beta_1) \Gamma(1 - \beta'_1) \Gamma(1 - \beta_2) \Gamma(\beta_2 + \beta'_2) = \\ = -\Gamma(\beta'_2) \Gamma(1 - \beta_1 - \beta'_1) (2 - a_2 - a'_2)^{\beta_2 + \beta'_2}.$$

При $\beta_2 + \beta'_1 = 1$ во внеинтегральном члене аналогичной формулы связи появляется, как и в (4), функция $P(x) u_1$. Теперь значению $P(x) = 1$ отвечает ядро $M_2 = \bar{\mu}_2 (y - x)^{1 - \beta_1 - \beta'_2} (x - \xi)^{-\beta'_1 - \beta_2} (y - \xi)^{\beta_1 + \beta'_1 - 1} F(\beta_1 + \beta'_2 - 1, 1 - \beta_2, 1 - \beta'_1 - \beta_2; \omega)$; $\bar{\mu}_2 \Gamma(1 - \beta'_1 - \beta_2) = -\Gamma(1 - \beta_2) \Gamma(1 - \beta'_1) \mu_2$, которое дает при $\beta'_2 = 1 - \beta_1$, $\beta'_1 \geq 0$, $\beta_2 \geq 0$, $\beta'_1 + \beta_2 < 1$, $\mu_3 = \bar{\mu}_2|_{\beta'_2=1-\beta_1}$

$$\bar{u}_2(x, y, \beta_2, 1 - \beta_1) = \mu_3 \int_0^x (x - \xi)^{-\beta'_1 - \beta_2} (y - \xi)^{\beta_1 + \beta'_1 - 1} u_1(\xi, y, \beta_1, \beta'_1) d\xi. \quad (10b)$$

Из равенств (9b), (10b) при достаточной гладкости функций $\tau(x)$ и $\nu(x)$ могут быть получены разложения вида (5b), (6), (8b), (8с).

Более сложную форму имеют подобные представления для других найденных операторов преобразования. А именно, введем обозначения $\bar{X}_{\beta}^{\beta'} = k_1 \rho^{\beta'} \Phi_1(\beta', 1 - \beta, 1 + \beta; -\rho, -\delta_x)$; $\bar{X}_{\beta}^{\beta'} = k_2 x^{1 - \beta - \beta'} \rho^{\beta'} \Phi_1(1 - \beta, \beta', 2 - \beta, -\rho, -\delta_x)$; $k_1 \Gamma(1 + \beta') \Gamma(1 - \beta - \beta') = \Gamma(1 - \beta)$, $2k_2 \Gamma(2 - \beta) \Gamma(\beta + \beta') = \Gamma(\beta') (2 - a - a')^{\beta + \beta'}$, и рассмотрим обратные операторы $(X_{\beta}^{\beta'})^{-1} = k_3 (y - x)^{1 - \beta} D_x [x^{\beta} \rho^{1 - \beta - \beta'} \Phi_1(1 - \beta', 1 - \beta - \beta', 2 - \beta'; -\rho, -\delta_x)]$, $(\bar{X}_{\beta}^{\beta'})^{-1} = k_4 (y - x)^{\beta'} D_x [x^{\beta} \gamma^*(\beta, \delta_x)]$, где $k_3 \Gamma(1 - \beta) \Gamma(2 - \beta) = \Gamma(1 - \beta - \beta')$, $k_4 \Gamma(\beta') (2 - a - a')^{\beta + \beta'} = 2\Gamma(\beta + \beta')$. Тогда, считая $\tau(x)$ и $\nu(x) \in L_{\infty}(0, x_0)$ получим, например, $u_2 = X_{\beta_2}^{\beta'_2} [P(x) (X_{\beta_1}^{\beta'_1})^{-1} u_1]$, $\bar{u}_2 = \bar{X}_{\beta_2}^{\beta'_2} [P(x) (\bar{X}_{\beta_1}^{\beta'_1})^{-1} \bar{u}_1]$.

Интересно, как и в (1), исследовать конфлюэнтные случаи уравнения (1). Заменяем в (1) и (2а) x на ϵx , а затем, полагая $\beta = -\alpha/\epsilon$, перейдем к пределу при $\epsilon \rightarrow 0$. Это даст для функции $z(x, y, \beta') = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} u(\epsilon x, y, -\alpha/\epsilon, \beta')$

$$yz_{xy} + \beta' z_x + \alpha z_y = 0; \quad z(0, y) = 0, \quad z(x, 0) = \tau(x), \quad \tau(0) = 0. \quad (11)$$

Совершая такой же предельный переход в равенствах (5), (6) и принимая во внимание, что $\lim_{z \rightarrow \infty} [z^a \Gamma(z)]^{-1} \Gamma(z+a) = 1$, найдем формулы связи (2) для решений сингулярной задачи Гурса (11):

$$z_2(x, y, \beta'_2) = \left(\frac{\alpha x}{y}\right)^{\beta'} \Upsilon^* \left(\beta', \frac{\alpha x}{y} + \delta_x\right) z_1(x, y, \beta'_1) \quad (\beta' = \beta'_2 - \beta'_1 > 0),$$

$$z_2(x, y, \beta'_2) = \frac{1}{\Gamma(\beta')} \left(\frac{y}{\alpha}\right)^{-\beta'} \int_0^x (x-\xi)^{\beta'-1} \exp\left[-\frac{\alpha(x-\xi)}{y}\right] z_1(\xi, y, \beta'_1) d\xi.$$

Можно связать функции u и z и другим путем. Например, имеет место соотношение

$$u_2(x, y, \beta'_2, \beta'_2) = \lambda_0 \left(\frac{y}{\alpha}\right)^{\beta'_1} (y-x)^{1-\beta'_2-\beta'_2} \int_0^x Q(\xi) z_1(\xi, y, \beta'_1) d\xi, \quad (12)$$

где $\tau_2(x) = P(x) \tau_1(x)$, $\lambda_0 \Gamma(\beta'_2) \Gamma(1-\beta'_1) \Gamma(1-\beta'_2-\beta'_2) = -\Gamma(1-\beta'_2)$, $\beta'_2 > \beta'_1 \geq 0$, $Q = e^{\alpha\xi/y} D_\xi \int_\xi^x (x-t)^{\beta'_2-1} (y-t)^{\beta'_2-1} (t-\xi)^{-\beta'_1} P(t) e^{-\alpha t/y} dt$. При $\beta'_2 = \beta'_1$ в правой части (12) появляется дополнительное слагаемое $\frac{\Gamma(1-\beta'_2)}{\Gamma(1-\beta'_2-\beta'_1)} \left[\frac{y}{\alpha(y-x)}\right]^{\beta'_1} P(x) z_1$; если же $P(x) = 1$, то $Q(\xi)$ сводится к функции Φ_1 . Подобными равенствами осуществляется и обратное преобразование интегралов u_1 в решения z_2 . Полученные формулы связи в результате подходящего частного выбора значений $\tau(x)$, $\nu(x)$ и $P(x)$ дают возможность вычислить ряд интегралов с известными или новыми специальными функциями.

Заслуживают также внимания рассмотренные начальные задачи для функций $(y-x)^{-\beta'} u\left(x, x + \frac{1}{y-x}\right)$ и $y^{-\beta'} z\left(x, \frac{1}{y}\right)$.

Поступило
27 I 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ P. Humbert, Proc. Roy. Soc. Edinburgh, 41, Part I, 73 (1920—1921). ² М. Б. Каплевич, ДАН, 130, № 3 (1960).

Н. М. КОРОБОВ

СВОЙСТВА И ВЫЧИСЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ КОЭФФИЦИЕНТОВ

(Представлено академиком И. М. Виноградовым 5 II 1960)

Будем говорить, что функция

$$f(x_1, \dots, x_s) = \sum_{m_1, \dots, m_s = -\infty}^{\infty} C(m_1, \dots, m_s) e^{2\pi i(m_1 x_1 + \dots + m_s x_s)} \quad (1)$$

принадлежит классу E_s^α , если $C(m_1, \dots, m_s) = O((\bar{m}_1 \dots \bar{m}_s)^{-\alpha})$, где $\alpha > 1$ и $\bar{m}_v = \max(1, |m_v|)$. Обозначим через R погрешность квадратурной формулы

$$\int_0^1 \dots \int_0^1 f(x_1, \dots, x_s) dx_1 \dots dx_s = \frac{1}{p} \sum_{k=1}^p f\left(\frac{ka_1}{p}, \dots, \frac{ka_s}{p}\right) - R. \quad (2)$$

Согласно (1, 2) целые $a_v = a_v(p)$ ($v = 1, 2, \dots, s$) называются оптимальными коэффициентами, если для функций $f \in E_s^\alpha$ выполняется оценка $R = O(p^\alpha \ln^\beta p)$, где β и константа в O не зависят от p .

В работе (1) было доказано существование и дан способ нахождения оптимальных коэффициентов, для которых $\beta = \alpha s$. В настоящей работе указаны другие способы вычисления оптимальных коэффициентов и приведены некоторые их свойства, имеющие приложения как в приближенном анализе, так и непосредственно в теории чисел.

Пусть z — целое, $p > s$ — простое, $[A]$ — целая часть и $\{A\}$ — дробная доля числа A . Определим функцию $H(z)$ равенством

$$H(z) = \frac{3^s}{p} \sum_{k=1}^p \left(1 - 2\left\{\frac{k}{p}\right\}\right)^2 \dots \left(1 - 2\left\{\frac{kz^{s-1}}{p}\right\}\right)^2. \quad (3)$$

Теорема 1. Если при $z = a$ достигается минимум функции $H(z)$ на интервале $1 \leq z < p$, то целые $1, a, \dots, a^{s-1}$ будут оптимальными коэффициентами для тех классов E_s^α , у которых $\alpha \geq 2$.

Доказательство. Обозначим через $\delta_p(m)$ единицу или нуль, смотря по тому, выполняется сравнение $m \equiv 0 \pmod{p}$ или нет. Воспользуемся равенствами

$$\delta_p(m) = \frac{1}{p} \sum_{k=1}^p e^{\frac{2\pi i m k}{p}}, \quad 3(1 - 2\{x\})^2 = \sum_{m=-\infty}^{\infty} \frac{e^{2\pi i m x}}{\psi(m)}, \quad (4)$$

где при $m \neq 0$ $\psi(m) = \frac{\pi^2}{6} m^2$ и $\psi(0) = 1$. Из (3) после преобразований. аналогичных проведенным в (1), так как $\psi(m) \geq \bar{m}^2$, получим

$$H(z) - 1 = \sum_{-\infty}^{\infty} \frac{\delta_p(m_1 + \dots + m_s z^{s-1})}{\psi(m_1) \dots \psi(m_s)} \leq \sum_{-(p-1)}^{p-1} \frac{\delta_p(m_1 + \dots + m_s z^{s-1})}{(\bar{m}_1 \dots \bar{m}_s)^2} + O\left(\frac{1}{p^2}\right),$$

где Σ' означает суммирование по системам $(m_1, \dots, m_s) \neq (0, \dots, 0)$, в которых соответственно $|m_v| \leq \infty$ или $|m_v| \leq p-1$ ($v = 1, 2, \dots, s$). Пусть d — общий наибольший делитель чисел m_1, \dots, m_s и $A(m_1, \dots, m_s)$ — число решений сравнения $m_1 + \dots + m_s z^{s-1} \equiv 0 \pmod{p}$. Так

как при $d \not\equiv 0 \pmod{p}$ справедлива оценка $A(m_1, \dots, m_s) \leq s - 1$, то

$$\min_{1 \leq z < p} \sum_{-(p-1)}^{p-1} \frac{\delta_p(m_1 + \dots + m_s z^{s-1})}{\overline{m_1} \dots \overline{m_s}} \leq \frac{1}{p-1} \sum_{-(p-1)}^{p-1} \frac{1}{\overline{m_1} \dots \overline{m_s}} \sum_{z=1}^{p-1} \delta_p(m_1 + \dots + m_s z^{s-1}) \leq \frac{1}{p-1} \sum_{-(p-1)}^{p-1} \frac{A(m_1, \dots, m_s)}{\overline{m_1} \dots \overline{m_s}} = O\left(\frac{\ln^s p}{p}\right)$$

и, следовательно,

$$H(a) - 1 \leq \left[\min_{1 \leq z < p} \sum_{-(p-1)}^{p-1} \frac{\delta_p(m_1 + \dots + m_s z^{s-1})}{\overline{m_1} \dots \overline{m_s}} \right]^2 + O\left(\frac{1}{p^2}\right) = O\left(\frac{\ln^{2s} p}{p^2}\right). \quad (5)$$

При $\alpha \geq 2$ из (1) и (2), применяя первое из равенств (4), получим

$$R = \sum_{m_1, \dots, m_s = -\infty}^{\infty} C(m_1, \dots, m_s) \delta_p(a_1 m_1 + \dots + a_s m_s), \quad (6)$$

$$|R| \leq C \sum_{-\infty}^{\infty} \frac{\delta_p(a_1 m_1 + \dots + a_s m_s)}{(\overline{m_1} \dots \overline{m_s})^\alpha} \leq C \left[\sum_{-\infty}^{\infty} \frac{\delta_p(a_1 m_1 + \dots + a_s m_s)}{(\overline{m_1} \dots \overline{m_s})^2} \right]^{\alpha/2},$$

где $C = C(\alpha, s)$. Отсюда, так как $\overline{m^2} \geq \frac{6}{\pi^2} \phi(m)$, при $a_v = a^{v-1}$ в силу (5) следует утверждение теоремы:

$$\sum_{-\infty}^{\infty} \frac{\delta_p(m_1 + \dots + m_s a^{s-1})}{(\overline{m_1} \dots \overline{m_s})^2} \leq \left(\frac{\pi^2}{6}\right)^s \sum_{-\infty}^{\infty} \frac{\delta_p(m_1 + \dots + m_s a^{s-1})}{\phi(m_1) \dots \phi(m_s)} = \left(\frac{\pi^2}{6}\right)^s [H(a) - 1], \quad (7)$$

$$|R| \leq C \left(\frac{\pi^2}{6}\right)^{\alpha s/2} [H(a) - 1]^{\alpha/2} = O\left(\frac{\ln^{\alpha s} p}{p^\alpha}\right).$$

Следствие. При $s \geq 2$ неполные частные разложений чисел $\frac{a}{p}$, $\left\{\frac{a^2}{p}\right\}, \dots, \left\{\frac{a^{s-1}}{p}\right\}$ в непрерывные дроби ограничены величиной $C \ln^s p$, где константа C зависит только от s .

Действительно, так как при $|m_1| \leq p/2$ из сравнения $-m_1 \equiv a^v m_{v+1} \pmod{p}$ следует равенство $|m_1| = p \left(\frac{a^v m_{v+1}}{p}\right)$, где (A) — расстояние от A до ближайшего целого, то, в силу (7) и (5), получим

$$\frac{1}{p^2} \sum_{|m_{v+1}| \not\equiv 0 \pmod{p}} \left(\left(\frac{a^v m_{v+1}}{p}\right) m_{v+1} \right)^{-2} = \sum_{1 \leq |m_1| \leq p/2} \sum_{|m_{v+1}|=1}^{\infty} \frac{\delta_p(m_1 + a^v m_{v+1})}{(|m_1| |m_{v+1}|)^2} \leq \sum_{-\infty}^{\infty} \frac{\delta_p(m_1 + \dots + m_s a^{s-1})}{(\overline{m_1} \dots \overline{m_s})^2} = O\left(\frac{\ln^{2s} p}{p^2}\right).$$

Отсюда для любого целого m_{v+1} , не кратного p , при некотором $C = C(s)$ получим неравенства

$$\left(\frac{a^v}{p} m_{v+1}\right) \geq \frac{1}{C |m_{v+1}| \ln^s p} \quad (v = 1, 2, \dots, s-1), \quad (8)$$

равносильные утверждению следствия.

Следующая теорема несколько усиливает этот результат.

Теорема 2. При $s \geq 2$ для каждого достаточно большого простого p можно указать не менее чем $2^{-s+1} p$ целых $a = a(p)$ таких, что не-

полные частные чисел $\frac{a}{p}, \left\{\frac{a^2}{p}\right\}, \dots, \left\{\frac{a^{s-1}}{p}\right\}$ ограничены соответственно величинами $2(5 \ln p), 2(5 \ln p)^2, \dots, 2(5 \ln p)^{s-1}$.

Доказательство. Для $v = 1, 2, \dots, s-1$ введем обозначения

$$p_v = \left[\frac{p}{2^v} \right], \quad q_v = \left[\frac{p}{2 \cdot 5^v \ln^v p} \right] + 1, \quad S_v(z) = \sum'_{\bar{m}_1 \dots \bar{m}_{v+1} < q_v} \delta_p(m_1 + \dots + m_{v+1} z^v).$$

Пусть z_1, \dots, z_{p-1} — такая перестановка чисел $1, 2, \dots, p-1$, при которой $S_1(z_1) \geq S_1(z_2) \geq \dots \geq S_1(z_{p-1})$. Тогда при достаточно больших p

$$S_1(z_{p_1}) \leq \frac{1}{p_1} \sum_{j=1}^{p_1} S_1(z_j) \leq \frac{1}{p_1} \sum'_{\bar{m}_1 \bar{m}_2 < q_1} 1 < 1,$$

и, в силу определения $S_v(z)$, получим $S_1(z_{p_1}) = \dots = S_1(z_{p-1}) = 0$. Отсюда следует, что при $a = z_j$, где $p_1 \leq j < p$, для нетривиальных решений сравнения $m_1 + am_2 \equiv 0 \pmod{p}$ выполняется неравенство $\bar{m}_1 \bar{m}_2 \geq q_1$. Но тогда, так как $|m_1| = \left(\frac{am_2}{p}\right)p$, при $m_2 \not\equiv 0 \pmod{p}$ получим

$$\left(\frac{am_2}{p}\right) \geq \frac{q_1}{p|m_2|} > \frac{1}{10|m_2| \ln p}.$$

Из этого неравенства, так как $p - p_1 \geq p_1$, получаем утверждение теоремы для случая $s = 2$.

Применим индукцию. Пусть теорема верна для некоторого $s = k$ ($k \geq 2$). Тогда на интервале $[1, p-1]$ существует p_{k-1} значений a , для которых при $v = 1, 2, \dots, k-1$ неполные частные чисел $\left\{\frac{a^v}{p}\right\}$ ограничены соответственно величинами $2 \cdot 5^v \ln^v p$. Располагая эти значения a так, чтобы выполнялись неравенства $S_k(z'_1) \geq \dots \geq S_k(z'_{p_{k-1}})$, как и выше, получим $S_k(z'_{p_k}) = \dots = S_k(z'_{p_{k-1}}) = 0$. Выберем $a = z'_j$, где $p_k \leq j \leq p_{k-1}$. Тогда для нетривиальных решений сравнения $m_1 + \dots + m_{k+1} a^k \equiv 0 \pmod{p}$ будет выполняться неравенство $\bar{m}_1 \dots \bar{m}_{k+1} \geq q_k$. В частности, для решений, в которых $m_2 + \dots + m_{k+1} a^{k-1} \not\equiv 0 \pmod{p}$, при $p > p_0$ получим

$$\left(\frac{a}{p} m_2 + \dots + \frac{a^k}{p} m_{k+1}\right) \geq \frac{q_k}{p \bar{m}_2 \dots \bar{m}_{k+1}} > \frac{1}{2 \cdot 5^k \bar{m}_2 \dots \bar{m}_{k+1} \ln^k p}. \quad (9)$$

Отсюда при $m_2 = \dots = m_k = 0$ следует, что неполные частные чисел $\left\{\frac{a^k}{p}\right\}$ ограничены величиной $2 \cdot 5^k \ln^k p$ и, так как $p_{k-1} - p_k + 1 > p_k$, получаем утверждение теоремы.

Неравенства (8) и (9) можно рассматривать как следствия более общего утверждения, связывающего понятие оптимальных коэффициентов с вопросами линейных диофантовых приближений.

Теорема 3. Пусть $(a_v, p) = 1$ и $a_v b_v \equiv 1 \pmod{p}$ ($v = 1, 2, \dots, s$). Необходимым и достаточным условием того, чтобы величины a_1, \dots, a_s были оптимальными коэффициентами, является выполнение неравенств

$$\left| \frac{b_{v-1} a_v}{p} m_v + \dots + \frac{b_{v-1} a_s}{p} m_s - n \right| > \frac{B}{\bar{m}_v \dots \bar{m}_s \ln^v p} \quad (v = 2, 3, \dots, s) \quad (10)$$

для любых целых n, m_v, \dots, m_s , удовлетворяющих условию $a_v m_v + \dots + a_s m_s \not\equiv 0 \pmod{p}$, где $B = B(s) > 0$ и $\gamma = \gamma(s) \geq 0$.

Доказательство основано на использовании соотношения

$$R = \sum_{-\infty}^{\infty} \frac{\delta_p(a_1 m_1 + \dots + a_s m_s)}{(\bar{m}_1 \dots \bar{m}_s)^\alpha},$$

получающегося из (6) при $C(m_1, \dots, m_s) = (\bar{m}_1 \dots \bar{m}_s)^{-\alpha}$; при доказательстве достаточности условий (10) используется также теорема 2 работы (3).

Следствие. Пусть $(a, p) = 1$, $s \geq 2$, $B = B(s) > 0$, $\gamma = \gamma(s) \geq 0$ и $m_2 \dots, m_s$ — произвольные целые, для которых $m_2 + \dots + a^{s-2} m_s \not\equiv 0 \pmod{p}$. Целые $1, a, \dots, a^{s-1}$ тогда и только тогда будут оптимальными коэффициентами, когда выполняется условие

$$\left(\frac{a}{p} m_2 + \dots + \frac{a^{s-1}}{p} m_s\right) > \frac{B}{m_2 \dots m_s \ln^\gamma p}. \quad (11)$$

Замечание 1. Пользуясь теоремой 3, легко показать, что свойство оптимальности коэффициентов, указанное в теореме 1 для $\alpha \geq 2$, распространяется на все классы E_s^α с $\alpha > 1$.

Замечание 2. Процесс нахождения целых $a = a(p)$, приводящий к неравенству (9), можно использовать при вычислении оптимальных коэффициентов. Для упрощения вычислений изменим этот процесс следующим образом. Пусть

$$\sigma_v(z) = \sum_{\overline{m_1 \dots m_s} = v} \delta_p(m_1 + \dots + m_s z^{s-1}),$$

где $p > s$ — простое. Те из целых $z \in [1, p-1]$, для которых $\sigma_1(z) = 0$, обозначим через z_1 . Далее, те из z_1 , для которых $\sigma_2(z_1) = 0$, обозначим через z_2 . Вообще, те из z_{v-1} , для которых $\sigma_v(z_{v-1}) = 0$, обозначим через z_v . Очевидно, $\sigma_1(z_v) = \dots = \sigma_v(z_v) = 0$. Процесс оборвется после получения величин z_n , для каждой из которых будет $\sigma_{n+1}(z_n) > 0$. Легко проверить, что при a , равном любой из величин z_n , в силу (11), целые $1, a, \dots, a^{s-1}$ будут оптимальными коэффициентами.

Число действий, необходимых для вычисления оптимальных коэффициентов, можно значительно сократить путем перехода к величинам $p = p'p''$, где p' и p'' простые, и p'' имеет порядок $\sqrt{p'}$. Пусть, например,

$$\tilde{H}(z) = \frac{3^s}{p'p''} \sum_{k=1}^{p'p''} \left(1 - 2 \left\{ \frac{p' + p''}{p'p''} k \right\}\right)^2 \dots \left(1 - 2 \left\{ \frac{p'z^{s-1} + p''a^{s-1}}{p'p''} k \right\}\right)^2,$$

где a определено как в теореме 1 при $p = p'$. Пусть, далее, $\tilde{H}(b) = \min_{1 \leq z < p''} \tilde{H}(z)$. Можно показать, что при $p = p'p''$ целые $p' + p'', \dots, p'b^{s-1} + p''a^{s-1}$ будут оптимальными коэффициентами; для их вычисления достаточно проделать $O(p^{1+1/s})$ элементарных операций (число действий в теореме 1 и в замечании 2 равно соответственно $O(p^2)$ и $O(p^2 \ln^{s-1} p)$).

Отметим в заключение одно свойство квадратурных формул, построенных с помощью оптимальных коэффициентов. Назовем степень конечного тригонометрического полинома

$$P(x_1, \dots, x_s) = \sum_{m_1, \dots, m_s} C(m_1, \dots, m_s) e^{2\pi i(m_1 x_1 + \dots + m_s x_s)}$$

максимум произведения $\overline{m_1} \dots \overline{m_s}$. В силу (11) из (9) при $k = s-1$ следует, что целые $1, a, \dots, a^{s-1}$, полученные в теореме 2, будут оптимальными коэффициентами. Будем предполагать, что $\max \overline{m_1} \dots \overline{m_s} \leq \frac{1}{2} p (5 \ln p)^{-s+1}$. Пользуясь равенством $\delta_p(m_1 + \dots + m_s a^{s-1}) = 0$, справедливым для систем $(m_1, \dots, m_s) \neq (0, \dots, 0)$, удовлетворяющих условию $\overline{m_1} \dots \overline{m_s} \leq \frac{1}{2} p (5 \ln p)^{-s+1}$, при $f = P$ в силу (6) получим $R = 0$. Таким образом, квадратурные формулы, построенные с помощью этих оптимальных коэффициентов при достаточно большом простом p , будут точны для тригонометрических полиномов, степень которых не превосходит величины $\frac{1}{2} p (5 \ln p)^{-s+1}$. В силу теоремы 3 аналогичное утверждение с заменой $\frac{1}{2} p (5 \ln p)^{-s+1}$ на $Bp \ln^\gamma p$ справедливо и при произвольном выборе оптимальных коэффициентов.

Математический институт им. В. А. Стеклова
Академии наук СССР

Поступило
4 II 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. М. К о р о б о в, ДАН, 124, № 6, 1207 (1959). ² Н. М. К о р о б о в, Вестн. МГУ, № 4 (1959). ³ Н. С. Б а х в а л о в, Вестн. МГУ, № 4 (1959).

А. Ф. ЛАВРИК

К БИНАРНЫМ ГИПОТЕЗАМ ТЕОРИИ ПРОСТЫХ ЧИСЕЛ ПО МЕТОДУ И. М. ВИНОГРАДОВА

(Представлено академиком И. М. Виноградовым 25 II 1960)

Пусть для заданного целого $k \geq 1$ $\pi_k(x)$ обозначает число пар простых чисел $p, p + 2k$ (k -близнецов), лежащих на интервале $(0, x)$. Относительно количества $\pi_k(x)$ Харди и Литтлвуд в 1923 г. ⁽²⁾ высказали следующее предположение:

$$\pi_k(x) \sim 2 \prod_{p>2} \left(1 - \frac{1}{(p-1)^2}\right) \frac{x}{\ln^2 x} \prod_{\substack{p|k \\ p>2}} \left(1 + \frac{1}{p-2}\right),$$

где p — пробегает простые числа.

Эта гипотеза — одна из наиболее интересных и трудных в теории простых чисел. На сегодня в отношении $\pi_k(x)$ известны только результаты типа оценок сверху, полученные на основе метода «решета».

В настоящем сообщении мы приводим результаты применения метода тригонометрических сумм И. М. Виноградова ⁽¹⁾ к указанной задаче и ее обобщениям, из которых, в частности, следует, что приведенная выше гипотеза Харди — Литтлвуда верна почти всегда. То же самое справедливо и в отношении гипотезы о числе $J(N)$ представлений четных N суммой двух простых чисел.

Более строгие формулировки результатов следующие.

Теорема 1. Число $\pi_k(x)$ пар простых чисел $p, p + 2k$ из промежутка $(0, x)$ выражается асимптотическим равенством

$$\pi_k(x) = 2 \prod_{p>2} \left(1 - \frac{1}{(p-1)^2}\right) \frac{x}{\ln^2 x} \prod_{\substack{p|k \\ p>2}} \left(1 + \frac{1}{p-2}\right) + O\left(\frac{x}{\ln^3 x}\right)$$

для каждого $0 < 2k \leq x/\ln x$, исключая не более чем $cx/(\ln x)^M$ из них, где $M > 1$ — произвольное фиксированное, а постоянные в символе O и c зависят лишь от M .

Эта теорема допускает значительное обобщение на прогрессии с растущей разностью.

Теорема 2. Для каждого $0 < 2k \leq x/\ln x$, $2k \equiv l' - l'' \pmod{D}$, исключая не более чем $cx/D(\ln x)^M$ из них, где $M > 1$ — любое заданное, $\pi_k(x; D)$ — число пар простых чисел k -близнецов $p, p + 2k$ интервала $(0, x)$, принадлежащих соответственно арифметическим прогрессиям $Dm + l'; Dn + l''$ с условием

$$1 \leq l', l'' \leq D; \quad (l', D) = (l'', D) = 1; \quad 0 < D \leq (\ln x)^A,$$

где $A > 0$ — любая постоянная, выражается в виде

$$\pi_k(x; D) = 2 \prod_{p>2} \frac{p(p-2)}{(p-1)^2} \prod_{\substack{p|D \\ p>2}} \frac{p-1}{p-2} \frac{x}{\varphi(D) \ln^2 x} \prod_{\substack{p>2 \\ p|k, p \nmid D}} \frac{p-1}{p-2} + O\left(\frac{x \ln \ln D}{\varphi(D) \ln^3 x}\right),$$

где p пробегает простые числа; φ — функция Эйлера и постоянные в символе O и c зависят лишь от A и M .

Таким образом, простые числа k -близнецы для почти всех k асимптотически равномерно распределены по всем примитивным арифметическим прогрессиям, разности которых не превосходят любой данной степени логарифмической длины интервала $(0, x)$.

В отношении числа разложений четных чисел на сумму двух простых получаются аналогичные теоремы.

Теорема 3. Для каждого четного $N \equiv l' + l'' \pmod{D}$ из интервала $(0, x)$, исключая не более чем $cx/D (\ln x)^M$ из них, где $M > 0$ — любое фиксированное, число $J(N; D)$ решений уравнения

$$N = p' + p''$$

в простых числах $p' \equiv l' \pmod{D}$; $p'' \equiv l'' \pmod{D}$, где $1 \leq l', l'' \leq D$; $(l', D) = (l'', D) = 1$; $0 < D \leq (\ln x)^A$, $A > 0$ произвольно задано, выражается формулой

$$J(N; D) = 2 \prod_{p>2} \frac{p(p-2)}{(p-1)^2} \prod_{\substack{p|D \\ p>2}} \frac{p-1}{p-2} \frac{N}{\varphi(D) \ln^2 N} \prod_{\substack{p>2 \\ p/N, p \times D}} \frac{p-1}{p-2} + O\left(\frac{N \ln \ln D}{\varphi(D) \ln^3 N}\right),$$

где p пробегает простые числа, φ — функция Эйлера, постоянные в символе O и с зависят лишь от A и M .

Непосредственным следствием этой теоремы является справедливость гипотезы Харди — Литтльвуда ⁽²⁾ в отношении порядка роста $J(N)$ для почти всех четных чисел N .

Вывод теорем производится по методу тригонометрических сумм И. М. Виноградова ⁽¹⁾ в форме работы Н. Г. Чудакова ⁽³⁾. Мы ограничимся здесь тем, что наметим основные моменты его. Сохранив обозначения теоремы 2, положим сверх того:

1°. $d = (D, q)$, $g \bmod q$ с условием $gq/d \equiv 1 \pmod{d}$ и $N \bmod q$; $N = gq/d$; $R(q) = 1$, если $\left(\frac{q}{d}, D\right) = 1$, и $R(q) = 0$ в противном случае.

$$2^\circ. F'_{aq}(\alpha) = R(q) \frac{\mu\left(\frac{q}{d}\right)}{\varphi\left(\frac{q}{d}\right)} e^{2\pi i \frac{a}{q} N l'} \sum_{3 \leq n' \leq x} \frac{e^{2\pi i n' \left(\alpha - \frac{a}{q}\right)}}{\ln n'},$$

$$F''_{aq}(\alpha) = R(q) \frac{\mu\left(\frac{q}{d}\right)}{\varphi\left(\frac{q}{d}\right)} e^{-2\pi i \frac{a}{q} N l''} \sum_{3 \leq n'' \leq x} \frac{e^{-2\pi i n'' \left(\alpha - \frac{a}{q}\right)}}{\ln n''},$$

где μ — функция Мёбиуса.

Считая теперь $\Delta = (\ln x)^\theta$, $\theta = 24(M + A + Z)$, определим функцию $\Phi_k(x; D)$ соотношением

$$\sum_{1 \leq q \leq \Delta} \sum_{\substack{1 \leq a \leq q \\ (a, q) = 1}} F'_{aq}(\alpha) F''_{aq}(\alpha) = \sum_{|k| \leq x - \Delta} \Phi_k(x; D) e^{2\pi i \alpha k}.$$

В таком случае при

$$k \equiv l' - l'' \pmod{D}; \quad 0 < k \leq x/\ln x; \quad \tau(k) \leq (\ln x)^M$$

($\tau(k)$ — число делителей k) $\Phi_k(x; D)$ выражается в виде

$$\lambda \prod_{p>2} \frac{p(p-2)}{(p-1)^2} \prod_{\substack{p|D \\ p>2}} \frac{(p-1)^2}{p(p-2)} \frac{Dx}{\ln^2 x} \prod_{\substack{p>2 \\ p/k, p \times D}} \frac{p-1}{p-2} + O\left(\frac{Dx}{\ln^3 x}\right),$$

де $\lambda = 1$, если D — четное число и $\lambda = 2$ для нечетных D . С другой стороны, следуя в основном работе Н. Г. Чудакова ⁽³⁾, получаем

$$\sum_{|k| \leq x-3} |\varphi^2(D) \pi_k(x; D) - \Phi_k(x; D)|^2 \ll x^3 (D (\ln x)^{M+6})^{-1}, \quad (1)$$

где постоянная в символе \ll зависит только от A и M . Обозначая далее через $Z(x/\ln x)$ число чисел $0 < k \leq x/\ln x$, $k \equiv l' - l'' \pmod{D}$, для которых

$$|\varphi^2(D) \pi_k(x; D) - \Phi_k(x; D)| > Dx (\ln^3 x)^{-1}, \quad (2)$$

вследствие предыдущей оценки найдем

$$Z(x/\ln x) \ll x (D (\ln x)^M)^{-1}.$$

Сюда же должны быть присоединены еще и те из указанных чисел k , которые удовлетворяют неравенству:

$$\tau(k) > (\ln x)^M,$$

но количество этих последних не более чем $\ll x (D (\ln x)^M)^{-1}$, так что всего исключительных k , лежащих на интервале $(2, x/\ln x)$, оказывается не более чем $cx/D (\ln x)^M$, где c зависит лишь от A и M .

Следовательно, для каждого неисклнчительного $0 < k \leq x/\ln x$, $k \equiv l' - l'' \pmod{D}$ справедливо неравенство, противоположное неравенству (1). Отсюда, в силу асимптотики функции $\Phi_k(x; D)$, вытекает теорема 2.

В заключение заметим, что, во-первых, комбинирование указанных результатов метода И. М. Виноградова с результатами метода решета позволяет установить некоторые новые теоремы, касающиеся разности между соседними парами $[p_{kj}; p_{kj} + 2k]$, $[p_{k(j-1)}; p_{k(j-1)} + 2k]$ простых чисел k -близнецов, аналогичные известным для обычных простых соседних чисел. Во-вторых, методом И. М. Виноградова может быть рассмотрена также задача о числе простых чисел p из интервала $(0, x)$ таких, что все числа $p + u_1, \dots, p + u_m$ простые, которая была объектом исследования только метода решета.

Поступило
24 II 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ И. М. Виноградов, Избр. тр., Изд. АН СССР, 1952. ² G. Hardy, J. E. Littlewood, Acta Math., 44, 1 (1923). ³ Н. Г. Чудаков, Изв. АН СССР, Сер. матем., № 1, 25 (1938).

В. И. ЛЕБЕДЕВ

ОЦЕНКА ПОГРЕШНОСТИ МЕТОДА СЕТОК ДЛЯ ДВУМЕРНОЙ ЗАДАЧИ НЕЙМАНА

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 16 II 1960)

В работах ⁽⁶⁻⁸⁾ автором был предложен способ приближенного решения двумерной задачи Неймана с применением различных аппроксимаций граничного условия для сопряженной функции; при квадратичной интерполяции оценка погрешности дана в ⁽⁸⁾, в случае же линейной интерполяции или переноса граничных значений сопряженной функции в граничные узлы сетки указанный в ⁽⁸⁾ способ оценки погрешности не годится, так как при этом граничное условие для приближенного решения задачи Неймана удовлетворяется в слабом смысле и, следовательно, локально (по отношению к шагу сетки) удовлетворяется плохо ввиду присутствия нормальной производной в граничном условии, например, при переносе граничных значений локальная аппроксимация порядка $O(1)$. Поэтому при таком положении, учитывая, что внутри области решение гладкое, естественно дать оценку погрешности лишь во внутренней подобласти. Для этой цели мы применим способ оценки, основанный на теоремах вложения и на неравенстве, выведенном в ⁽⁴⁾.

Рассмотрим разностную задачу Дирихле для уравнения

$$\Delta_h u_n = 0 \quad (1)$$

в области $\Omega(x_1, x_2)$, граница S которой состоит из конечного числа спрямляемых кривых; функция u_n в (1) определена в узлах сеточной области $\Omega_h + S_h$.

Помимо обозначений работ ⁽⁶⁻⁸⁾, введем еще следующие: определим на множестве граничных точек S_h аналог нормальной производной:

$$\frac{\Delta u}{\Delta n} = \frac{1}{h} (ku_0 - u_1 - \dots - u_k),$$

где u_0, u_1, \dots, u_k — значения функции u_n в данном граничном узле и в k соседних внутренних узлах ⁽⁶⁾; обозначим через $D_h^\beta u_n$ разделенную разность функции u_n порядка β .

Если теперь $\eta = U - u_n$ — погрешность решения уравнения (1), а U — точное решение, то

$$\Delta_h \eta = \phi_1, \quad (2)$$

и, как известно, внутри области Ω $D_h^\beta \phi_1 = O(h^2)$.

В работе ⁽⁴⁾ для функций, заданных на сетке в области Ω , доказано неравенство

$$h^2 \sum_{\Omega^{**}} (w_{x_1}^2 + w_{x_2}^2) \leq K(w) = c_1 h^2 \sum_{\Omega^*} w^2 + c_2 h^2 \sum_{\Omega^*} (\Delta_h w)^2, \quad (3)$$

где область Ω^{**} целиком содержится внутри области Ω^* , которая в свою очередь лежит внутри Ω .

Из справедливости неравенства (3) вытекает

Следствие. Если $h^2 \sum_{\Omega^*} \eta^2 \leq c_3 h^{2\alpha}$ ($0 < \alpha \leq 2$), то $\max_{\Omega'} |D_h^\beta \eta| \leq c'_\beta h^\alpha$,

где область Ω' целиком содержится в Ω^{**} .

В самом деле, не уменьшая общности, мы можем предположить, что Ω^* , Ω^{**} , Ω' — концентрические квадраты с границами Q^* , Q^{**} , Q' , совпадающими с линиями, образующими сетку; тогда из теорем вложения^(9, 5) и неравенства (3) следует, что

$$h \sum_{\Omega^{**}} (\eta_{x_1}^2 + \eta_{x_2}^2) \leq c_4 K(\eta), \quad (4)$$

$$h \sum_{Q^{**}} \eta^2 \leq c_5 K(\eta), \quad (5)$$

а, следовательно, выражая η в Ω' через разностную функцию Грина G_h для квадрата Ω^{**} ^(4, 10) и через значения η на Q^{**} , получим

$$|\eta| \leq \left| h^2 \sum_{\Omega^{**}} G \phi_1 \right| + \left| h \sum_{Q^{**}} \frac{\Delta G_h}{\Delta n} \eta \right| \leq c_6 \sqrt{K(\eta)} + c_7 h^2. \quad (6)$$

Требуемое неравенство будет получено, если мы последовательно таким же путем будем получать для $D_h^\beta \eta$, $\beta = 1, 2, \dots$, неравенства (4), (5), (6), в левых частях которых вместо η стоит $D_h^\beta \eta$ ⁽⁵⁾, и если в правую часть формулы (6), написанной для $D_h^\beta(\eta)$, подставим оценку для η .

Известные неравенства (4), (5), (6) для η и $D_h^\beta \eta$ потребуются нам для оценки погрешности разностной задачи Неймана. В самом деле, пусть $\zeta = V - v_h$ — погрешность в решении задачи Неймана, а η — погрешность сопряженной задачи Дирихле, полученные при решении уравнений, рассмотренных в^(6, 7); тогда

$$\zeta_{x_1} = \eta_{x_2} + \phi_3, \quad \zeta_{x_2} = -\eta_{x_1} + \phi_4, \quad (7)$$

где $D_h^\beta \phi_i = O(h^2)$, $i = 3, 4$, в Ω^{**} . Выражая η_{x_1} , η_{x_2} из (7) и подставляя в (4), получаем

$$h^2 \sum_{\Omega_1^{**}} (\zeta_{x_1}^2 + \zeta_{x_2}^2) \leq c_4 K(\eta) + c_8 h^4, \quad (8)$$

где квадрат $\Omega_1^{**} \subset \Omega^{**}$ со сторонами Q_1^{**} , совпадающими с прямыми, образующими сетку для функции v_h . Выбирая константу в определении функции ζ такой, что $h^2 \sum \zeta = 0$, получаем из (8), что

$$\begin{aligned} & \Omega_1^{**} \\ & h \sum_{Q_1^{**}} \zeta^2 \leq c_9 K(\eta) + c_{10} h^4, \end{aligned}$$

а, следовательно, в квадрате $\Omega'_1 \subset \Omega_1^{**}$ будет справедливо неравенство, получаемое так же, как неравенство (6):

$$\max_{\Omega'_1} |\zeta| \leq c_{11} \sqrt{K(\eta)} + c_{12} h^2. \quad (9)$$

Аналогично получаем, что

$$\max_{\Omega'_1} |D_h^\beta \zeta| \leq c''_\beta \sqrt{K(\eta)} + c'''_\beta h^2. \quad (10)$$

Зная оценки для величины $\eta^{(1,2)}$, из неравенств (9), (10) получаем оценки для величины ζ , т. е., если $|\eta| = O(h^\alpha)$, $0 < \alpha \leq 2$, то и

$$\max_{\Omega_1} |D_h^\beta \zeta| = O(h^\alpha), \quad \beta = 0, 1, 2, \dots$$

Итак, мы видим, что внутри области Ω погрешность в решении задачи Неймана такого же порядка, как и погрешность в решении методом сеток сопряженной задачи Дирихле, в частности, в случае достаточной гладкости точного решения при применении очень простых граничных операторов⁽⁶⁾, когда на границе задана величина $\Delta v_n / \Delta n$, локально аппроксимирующая нормальную производную на границе лишь по направлениям осей координат и биссектрис координатных углов, внутри области достигается точность порядка h , а в случае линейной интерполяции — порядка h^2 .

Поступило
27 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. С. Бахвалов, ДАН, 114, № 3 (1957). ² Е. А. Волков, Вычислительная математика, Сборн. 1, 34, 1957. ³ Н. Н. Гюнтер, теория потенциала, 1953. ⁴ Р. Курант, К. Фридрихс, Г. Леви, УМН, в. 8, 125 (1941). ⁵ О. А. Ладыженская, Смешанная задача для гиперболического уравнения, 1953. ⁶ В. И. Лебедев, ДАН, 126, № 3 (1959). ⁷ В. И. Лебедев, ДАН, 127, № 4 (1959). ⁸ В. И. Лебедев, ДАН, 128, № 4 (1959)*. ⁹ С. Л. Соболев, Некоторые применения функционального анализа в математической физике, Л., 1950. ¹⁰ М. Р. Шур-Бура, Вычисл. матем. и вычисл. техн., Сборн. 1, 1953.

* Поправка. В статью автора⁽⁸⁾, посвященную оценке погрешности задачи Неймана, необходимо внести следующие исправления:

1) В определении функции $F(r)$ опущен множитель h^2 , а в формуле для $z(r)$ логарифм во втором слагаемом должен иметь вид $\ln \frac{r}{\tau}$.

2) Исследование величины ψ_1 около границы области можно сделать так. Пусть $U \in H(2, A, \gamma)$ ⁽³⁾; тогда, пользуясь формулами Тейлора типа

$$U(h) = U(0) + hU'_x(0) + \frac{h^2}{2} U''_{xx}(\theta h),$$

получаем, что

$$\psi_1 = \Delta_h U = \sum_{i=1}^2 U''_{x_i x_i}(x_i + \theta_i h) = O(h^\gamma),$$

где $|\theta_i| \leq 1$.

Если $U \in H(3, A, \gamma)$, то, учитывая в формулах Тейлора еще один член, получим

$$\psi_1 = \Delta_h U = \frac{h}{3!} \sum_{i=1}^2 [U'''_{x_i x_i x_i}(x_i + \theta_{i1} h) - U'''_{x_i x_i x_i}(x_i - \theta_{i2} h)] = O(h^{1+\gamma}),$$

где $0 \leq \theta_{ik} \leq 1$. Такое представление функции ψ_1 дает возможность, учитывая результаты⁽¹⁾, исследовать поведение ψ_1 около границы области и получить для нее оценку в работе⁽⁸⁾.

А. Ф. ЛЕОНТЬЕВ

О ВЫПУКЛОСТИ ОБЛАСТИ РЕГУЛЯРНОСТИ РЕШЕНИЯ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОГО УРАВНЕНИЯ БЕСКОНЕЧНОГО ПОРЯДКА

(Представлено академиком И. М. Виноградовым 8 II 1960)

Пусть

$$Dy = y^{(s)} + p_1(z) y^{(s-1)} + \dots + p_s(z) y, \quad (1)$$

где $p_1(z), \dots, p_s(z)$ — целые функции, и пусть

$$D^0 y = y(z), \quad D^k y = D(D^{k-1} y).$$

Введем уравнение

$$M(y) \equiv \sum_0^\infty c_m D^m y = F(z). \quad (2)$$

Предположим, что $F(z)$ — целая функция и постоянные c_m таковы, что характеристическая функция

$$L(z) = \sum_0^\infty c_m z^m$$

принадлежит классу $[1/s, 0]$, т. е. при любом $\varepsilon > 0$ удовлетворяет условию

$$|L(z)| < e^{\varepsilon|z|^{1/s}}, \quad |z| > r_0(\varepsilon).$$

Можно показать (см., например, ⁽¹⁾, стр. 205), что ряд, стоящий в левой части (2), сходится в каждой точке, в которой функция $y(z)$ регулярна, и его сумма в этой точке регулярна.

Теорема. Область существования любого решения уравнения (2) выпукла.

При $Dy \equiv y'$ получаем отсюда теорему Поля (2).

Доказательство теоремы опирается на следующую лемму, имеющую и самостоятельный интерес. Обозначим через $y(z, \lambda)$ решение уравнения

$$Dy = \lambda^s y$$

(здесь λ — параметр), удовлетворяющее начальным условиям

$$y(z_0, \lambda) = 1, \quad y'(z_0, \lambda) = \lambda, \dots, y^{(s-1)}(z_0, \lambda) = \lambda^{s-1}.$$

Лемма. Если

$$\gamma(z) = \sum_0^\infty \frac{\alpha_m}{(z - z_0)^{m+1}}, \quad \lim_{m \rightarrow \infty} \sqrt[m]{|\alpha_m|} = \rho < \infty,$$

то функция

$$F(\lambda) = \frac{1}{2\pi i} \int_{|z-z_0|=\rho_1 > \rho} \gamma(z) y(z, \lambda) dz$$

есть целая функция первого порядка типа ρ .

Для доказательства леммы положим

$$y(z, \lambda) = \sum_{m=0}^{\infty} A_m(z) \lambda^m. \quad (3)$$

Здесь $A_m(z)$ — целые функции. По ним можно разложить любую функцию, аналитическую в окрестности точки z_0 . Именно, М. К. Фаге показал⁽³⁾, что если $f(z)$ регулярна в круге $|z - z_0| < r$, то в некоторой окрестности точки z_0 имеет место представление

$$f(z) = \sum_{m=0}^{\infty} \left\{ \frac{d^q}{dz^q} D^p f \right\}_{z=z_0} A_m(z), \quad m = ps + q, \quad 0 \leq q < s. \quad (4)$$

Если принять во внимание оценку М. К. Фаге для $|A_m(z)|$

$$|A_m(z)| < C \frac{|z - z_0|^m}{m!} \quad (5)$$

(C — постоянная, для каждого круга, вообще, своя) и оценку для $|(D^p f)^{(q)}|$

$$|(D^p f)^{(q)}_{z=z_0}| < \frac{m!}{r^m} \frac{M(R, f)}{(1 - r/R)^{NR+1}}, \quad 0 < r < R, \quad (6)$$

$$N = \max_{1 \leq j \leq s} [1, M(R, p_j)], \quad M(R, \varphi) = \max_{|z-z_0|=R} |\varphi(z)|$$

(в случае $s = 2$ она получена в работе⁽⁴⁾, в общем случае доказывается аналогично), то получим, что ряд (4) сходится, во всяком случае, в круге $|z - z_0| < \rho$, радиус ρ которого равен расстоянию от z_0 до ближайшей к z_0 особой точки $f(z)$.

Положим

$$\frac{1}{2\pi i} \int_{|z-z_0|=\rho_1} \gamma(z) A_m(z) dz = \frac{\beta_m}{m!} \quad (7)$$

и покажем, что

$$\lim_{m \rightarrow \infty} \sqrt[m]{|\beta_m|} = \rho. \quad (8)$$

Допустим противное, т. е., что

$$\lim_{m \rightarrow \infty} \sqrt[m]{|\beta_m|} = \mu < \rho \quad (9)$$

(этот предел, в силу (5), не может быть больше ρ). Рассмотрим функцию

$$\Phi(\lambda) = \frac{1}{2\pi i} \int_{|z-z_0|=\rho_1} \gamma(z) e^{\lambda(z-z_0)} dz.$$

Эта функция целая первого порядка типа ρ . Имеем на основании (4)

$$e^{\lambda(z-z_0)} = \sum_{m=0}^{\infty} [D^p e^{\lambda(z-z_0)}]_{z=z_0}^{(q)} A_m(z).$$

В силу этого, принимая во внимание (7), получим

$$\Phi(\lambda) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\beta_m}{m!} [D^p e^{\lambda(z-z_0)}]_{z=z_0}^{(q)}.$$

Оценим правую часть по модулю. Для этого воспользуемся оценкой (6), положив в ней $f(z) = e^{\lambda(z-z_0)}$, $r = \mu + 2\varepsilon$, $R = \mu + 3\varepsilon$ и условием (9), в силу которого

$$|\beta_m| < (\mu + \varepsilon)^m, \quad m > m_0(\varepsilon).$$

Будем иметь

$$|\Phi(\lambda)| < \frac{e^{|\lambda|(\mu+3\varepsilon)}}{\left(1 - \frac{\mu+2\varepsilon}{\mu+3\varepsilon}\right)^{NR+1}} \left\{ \sum_{m=0}^{m_0} \frac{|\beta_m|}{(\mu+2\varepsilon)^m} + \sum_{m=m_0+1}^{\infty} \left(\frac{\mu+\varepsilon}{\mu+2\varepsilon}\right)^m \right\} < e^{(\mu+4\varepsilon)|\lambda|},$$

$$|\lambda| > \lambda_0.$$

При малом $\varepsilon > 0$ число $\mu + 4\varepsilon < \rho$, и поэтому $\Phi(\lambda)$ — целая функция первого порядка типа меньше ρ , что неправильно. Следовательно, равенство (8) справедливо. В силу этого равенства, учитывая (3), получим, что функция

$$F(\lambda) = \frac{1}{2\pi i} \int_{|z-z_0|=\rho_1} \gamma(z) y(z, \lambda) dz = \sum_0^{\infty} \frac{\beta_m}{m!} \lambda^m$$

действительно есть целая функция первого порядка типа ρ .

В целях дальнейшего, наряду с Dy и $M(y)$, введем операторы

$$\tilde{D}y = y^{(s)} + [p_1(z)y]^{(s-1)} + \dots + p_s(z)y, \quad \tilde{M}y = \sum_0^{\infty} c_m \tilde{D}^m y$$

и обозначим через $\tilde{y}(z, \lambda)$ решение уравнения $\tilde{D}y = \lambda^s y$, удовлетворяющее в точке z_0 тем же условиям, что и $y(z, \lambda)$.

Доказательство теоремы. Пусть $y(z)$ — решение уравнения (2). Допустим противное, т.е. что область G существования функции $y(z)$ не является выпуклой. Из этого будет вытекать, что через некоторую граничную точку ξ области G можно провести такую окружность C , что некоторая ее дуга (α, β) будет иметь с границей области G только одну общую точку $\xi \neq \alpha, \beta$ и будет обращена своей выпуклостью внутрь области G (доказательство этого факта имеется в работе (5), стр. 72; там же имеется и соответствующий рисунок). Точки α и β соединим в области G двумя путями L_1 и L_2 . Пусть при этом L_2 лежит в области, ограниченной кривой L_1 и дугой (α, β) окружности C . Когда точка z лежит в области E , ограниченной кривыми L_1 и L_2 , по формуле Коши имеем

$$y(z) = \frac{1}{2\pi i} \int_{L_1} \frac{y(t) dt}{t-z} + \frac{1}{2\pi i} \int_{L_2} \frac{y(t) dt}{t-z} = y_1(z) + y_2(z).$$

Функция $y_1(z)$ регулярна всюду вне L_1 ; она регулярна, в частности, в точке ξ . Пользуясь равенством $y_2(z) = y(z) - y_1(z)$, будем продолжать функцию $y_2(z)$ из области E через кривую L_2 . Мы убедимся, что $y_2(z)$ регулярна всюду вне окружности C , а точка ξ для нее — особая. Отметим еще, что $y_2(\infty) = 0$. Проведем через точку ξ окружность C_1 , касательную к C в точке ξ и охватывающую C . Функция $y_2(z)$ регулярна вне C_1 и во всех точках C_1 , отличных от ξ . Покажем, что точка ξ — особая для функции

$$M(y_2) = \sum_0^{\infty} c_m D^m y_2(z).$$

Эта функция регулярна вне C_1 и во всех точках C_1 , отличных от ξ . Пусть z_0 и ρ — соответственно центр и радиус окружности C_1 . Вне C_1

$$y_2(z) = \sum_0^{\infty} \frac{\alpha_m}{(z-z_0)^{m+1}}, \quad \lim_{m \rightarrow \infty} \sqrt[m]{|\alpha_m|} = \rho.$$

Имеем

$$\frac{1}{2\pi i} \int_{|z-z_0|=\rho_1 > \rho} D^m[y_2(z)] \tilde{y}(z, \lambda) dz = \frac{1}{2\pi i} \int_{|z-z_0|=\rho_1} y_2(z) \tilde{D}^m[\tilde{y}(z, \lambda)] dz,$$

в силу чего

$$\omega(\lambda) = \frac{1}{2\pi i} \int_{|z-z_0|=\rho_1} M[y_2(z)] \tilde{y}(z, \lambda) dz = \frac{1}{2\pi i} \int_{|z-z_0|=\rho_1} y_2(z) \tilde{M}[\tilde{y}(z, \lambda)] dz.$$

Так как

$$\tilde{M}[\tilde{y}(z, \lambda)] = L(\lambda^s) \tilde{y}(z, \lambda),$$

то

$$\omega(\lambda) = L(\lambda^s) \omega_1(\lambda), \quad \omega_1(\lambda) = \frac{1}{2\pi i} \int_{|z-z_0|=\rho_1} y_2(z) \tilde{y}(z, \lambda) dz.$$

В силу леммы $\omega_1(\lambda)$ — целая функция первого порядка типа ρ . Согласно условию $L(\lambda^s)$ — целая функция из класса $[1, 0]$. Поэтому $\omega(\lambda)$ — целая функция первого порядка типа ρ . Из этого на основании леммы следует, что у функции $M(y_2)$ на окружности C_1 есть хотя бы одна особая точка. Этой точкой является точка ξ . Теперь уже легко прийти к противоречию. Уравнение (2) дает

$$M'_1(y_1) + M(y_2) = F(z).$$

Первое слагаемое в точке ξ регулярно, второе слагаемое в точке ξ имеет особенность, следовательно, точка ξ — особая для $F(z)$, что невозможно. Значит, область G выпукла.

Московский энергетический
институт

Поступило
1 II 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Ф. Леонтьев, Изв. АН СССР, сер. матем., **22**, 201 (1958). ² G. Polya, Nachr. Gesellsch. Wissensch. Göttingen, 187 (1927). ³ М. К. Фатте, ДАН, **112**, № 6, 1008 (1957). ⁴ А. Ф. Леонтьев, Изв. АН СССР, сер. матем., **23**, 565 (1959). ⁵ А. Ф. Леонтьев, Тр. Матем. инст. им. В. А. Стеклова, **39** (1951).

В. Э. ЛЯНЦЕ

УСЛОВИЯ ЗАМКНУТОСТИ СУЖЕНИЯ САМОСОПРЯЖЕННОГО ОПЕРАТОРА

(Представлено академиком А. Н. Колмогоровым 21 I 1960)

В настоящей работе дается описание замкнутых операторов с областью определения, плотной в гильбертовом пространстве, содержащихся в данном самосопряженном операторе. Для простоты изложения ограничимся случаем однократного спектра. Однако излагаемый способ описания применим к замкнутым сужениям любого самосопряженного, или, вообще, нормального оператора с конечнократным спектром. Как известно, самосопряженный оператор с простым спектром унитарно эквивалентен оператору Λ_σ умножения на независимое переменное в некотором пространстве L_σ^2 , σ — неотрицательная мера, заданная на вещественной оси;

$$L_\sigma^2 = \left\{ x: \int_{-\infty}^{\infty} |x(\lambda)|^2 d\sigma(\lambda) < \infty \right\};$$

$$\mathfrak{D}_{\Lambda_\sigma} = \left\{ x: x \in L_\sigma^2, \int_{-\infty}^{\infty} |\lambda x(\lambda)|^2 d\sigma(\lambda) < \infty \right\}, \quad (\Lambda_\sigma x)(\lambda) = \lambda x(\lambda).$$

Так как замкнутость и плотность инвариантны относительно унитарных преобразований, то задача сводится к описанию операторов A , действующих из L_σ^2 в L_σ^2 , таких, что $\mathfrak{D}_A = L_\sigma^2$, $A^{**} = A$ и $A \subset \Lambda_\sigma$.

Для изложения полученных результатов обозначим через M_σ совокупность всех σ -измеримых и σ -почти всюду конечных комплекснозначных функций, заданных на вещественной оси. Имеем $L_\sigma^2 \subset M_\sigma$. Введем операцию $^\perp$, сопоставляющую каждому подмножеству $U \subset M_\sigma$ линейное многообразие $U^\perp \subset L_\sigma^2$ по формуле

$$U^\perp = \left\{ v: v \in L_\sigma^2, \int u(\lambda) \overline{v(\lambda)} d\sigma(\lambda) \text{ существует и равен } 0 \text{ для всех } u \in U \right\}^1.$$

Теорема 1. Для всякого оператора $A \subset \Lambda_\sigma$, $\overline{\mathfrak{D}}_A = L_\sigma^2$, $AA^{**} = A$, существует такое линейное многообразие $U \subset M_\sigma$, что

$$\mathfrak{D}_A = \mathfrak{D}_{\Lambda_\sigma} \cap U^\perp; \tag{1}$$

при этом U не содержит функций из L_σ^2 (кроме нулевой функции), т. е.

$$\int_{-\infty}^{\infty} |u(\lambda)|^2 d\sigma(\lambda) = \infty, \quad u \neq 0, \quad u \in U, \tag{2}$$

но для каждой функции $u \in U$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{|u(\lambda)|^2}{1 + \lambda^2} d\sigma(\lambda) < \infty. \quad (3)$$

Автору неизвестно, определяет ли (при заданном A) формула (1) однозначно линейное многообразие $U \subset M_\sigma$. Поэтому, быть может, соотношения (2) и (3) не являются необходимыми. Кроме того, неизвестно, достаточны ли соотношения (2) и (3) для того, чтобы имели место соотношения $\bar{\mathfrak{D}}_A = L_\sigma^2$, $A^{**} = A$, если \mathfrak{D}_A задается формулой (1) и $A \subset \Lambda_\sigma$. Однако при некоторых достаточно общих предположениях соотношения (2) и (3) необходимы и достаточны.

Для того чтобы сформулировать эти предположения, введем операцию¹, сопоставляющую множеству $V \subset L_\sigma^2$ линейное многообразие $V^\perp \subset M_\sigma$ по формуле

$$V^\perp = \left\{ u: u \in M_\sigma \int u(\lambda) \overline{v(\lambda)} d\sigma(\lambda) \text{ существует и равен } 0 \text{ для всех } v \in V \right\},$$

Многообразие $U \subset M_\sigma$ будем называть $^\perp$ -замкнутым, если

$$(\mathfrak{D}_{\Lambda_\sigma} \cap U^\perp)^\top = U, \quad (4)$$

и сильно $^\perp$ -замкнутым, если

$$(\mathfrak{D}_{\Lambda_\sigma} \cap U_1^\perp)^\top = U_1 \quad (5)$$

для всякого линейного многообразия $U_1 \subset U$.

Лемма 1. Всякое линейное конечномерное многообразие является сильно $^\perp$ -замкнутым и, тем более, $^\perp$ -замкнутым.

Лемма 2. Пусть линейное многообразие $U \subset M_\sigma$ обладает следующими свойствами:

а) если для некоторой функции u существует возрастающая последовательность σ -измеримых множеств $\mathcal{E}_1, \mathcal{E}_2, \dots$ с объединением $U\mathcal{E}_1$ полной σ -меры, на каждом из которых функция u равна некоторой функции из U , то $u \in U$;

б) существует возрастающая последовательность σ -измеримых множеств $\mathcal{E}'_1, \mathcal{E}'_2, \dots$, объединение которых имеет полную σ -меру и на каждом из которых каждая функция $u \in U$ интегрируема с квадратом относительно меры σ .

Тогда многообразие U является $^\perp$ -замкнутым*.

Пример бесконечномерного многообразия U , сильно $^\perp$ -замкнутого: совокупность (конечных) линейных комбинаций функций $u_\alpha(\lambda) = \lambda^\alpha$, $-1/2 \leq \alpha < 1/2$; σ — мера Лебега.

Теорема 2. Пусть линейное многообразие $U \subset M_\sigma$ является $^\perp$ -замкнутым. Пусть $A \subset \Lambda_\sigma$, $\mathfrak{D}_A = \mathfrak{D}_{\Lambda_\sigma} \cap U^\perp$. Если каждая функция $u \in U$, $u \neq 0$ удовлетворяет соотношению (2), то $\bar{\mathfrak{D}}_A = L_\sigma^2$. Если, кроме того, каждая функция $u \in U$ удовлетворяет условию (3), то $A^{**} = A$.

Теорема 3. Пусть линейное многообразие $U \subset M_\sigma$ является сильно $^\perp$ -замкнутым. Пусть $A \subset \Lambda_\sigma$ и $\mathfrak{D}_A = \mathfrak{D}_{\Lambda_\sigma} \cap U^\perp$. Если $\bar{\mathfrak{D}}_A = L_\sigma^2$, $A^{**} = A$ то каждая функция $u \in U$ удовлетворяет соотношениям (2) и (3).

* В условиях лемм 1 и 2 $(\mathfrak{D} \cap U^\perp)^\top = U$, где \mathfrak{D} — область определения любой функции от оператора Λ_σ .

Доказательство теоремы 1. Пусть $\bar{\mathfrak{D}}_A = L_\sigma^2$ и $A \subset \Lambda_\sigma$. Тогда A — симметрический оператор: $A \subset A^*$, $\bar{\mathfrak{D}}_{A^*} = L_\sigma^2$, и поэтому существует A^{**} . Нетрудно проверить, что

$$\mathfrak{D}_{A^{**}} = \mathfrak{D}_{\Lambda_\sigma} \cap [(A^* - \tilde{\Lambda}) \mathfrak{D}_{A^*}]^\perp, \quad (1')$$

где $(\tilde{\Lambda}x)(\lambda) = \lambda x(\lambda)$, по определению, для каждой функции $x \in M_\sigma$. Поэтому, если $A^{**} = A$, то, полагая

$$U = (A^* - \tilde{\Lambda}) \mathfrak{D}_{A^{**}}, \quad (6)$$

получим формулу (1): $\mathfrak{D}_A = \mathfrak{D}_{\Lambda_\sigma} \cap U^\perp$.

Если хотя бы одно $u \neq 0$ из U принадлежит L_σ^2 , то U^\perp неплотнo в L_σ^2 . Поэтому имеет место соотношение (2). В соответствии с (6) для каждого $u \in U$ существует такое $y \in \mathfrak{D}_{A^*}$, что $\tilde{\Lambda}y + u = A^*y$. Так как $A^*y \in L_\sigma^2$, то

$$\int |\lambda y(\lambda) + u(\lambda)|^2 d\sigma(\lambda) < \infty. \quad (7)$$

Из $y \in L_\sigma^2$ вытекает

$$\int_{|\lambda| < \varepsilon} |\lambda y(\lambda)|^2 d\sigma(\lambda) < \infty, \quad \varepsilon > 0. \quad (8)$$

Из (7) и (8) выводим

$$\int_{|\lambda| < \varepsilon} |u(\lambda)|^2 d\sigma(\lambda) < \infty. \quad (9)$$

Кроме того, из (7) получаем

$$\int_{|\lambda| > \varepsilon} \left| y(\lambda) + \frac{u(\lambda)}{\lambda} \right|^2 d\sigma(\lambda) < \infty,$$

откуда, так как $y \in L_\sigma^2$,

$$\int_{|\lambda| > \varepsilon} \left| \frac{u(\lambda)}{\lambda} \right|^2 d\sigma(\lambda) < \infty. \quad (10)$$

Соотношения (9) и (10), взятые вместе, эквивалентны соотношению (3).

Доказательство теоремы 2. Предположим, что U является $^\perp$ -замкнутым. Если некоторый элемент $x \in L_\sigma^2$ ортогонален ко всем элементам из $\mathfrak{D}_{\Lambda_\sigma} \cap U^\perp$, то $x \in (\mathfrak{D}_{\Lambda_\sigma} \cap U^\perp)^\perp = U$ (см. (4)), т. е. $x \in L_\sigma^2 \cap U$. Если выполнено условие (2), то $x = 0$ и $\mathfrak{D}_A = \mathfrak{D}_{\Lambda_\sigma} \cap U^\perp$ плотно в L_σ^2 . Проверим, что в наших предположениях:

γ) область определения \mathfrak{D}_{A^*} оператора A^* состоит в точности из тех $y \in L_\sigma^2$, для которых существует такое $u \in U$, что $\tilde{\Lambda}y + u \in L_\sigma^2$; при этом $\tilde{\Lambda}y + u = A^*y$.

Пусть $x \in \mathfrak{D}_A$, $y \in \mathfrak{D}_{A^*}$. Положим $u = (A^* - \tilde{\Lambda})y$. Соотношение $(Ax, y) = (x, A^*y)$ можем переписать в виде $\int x(\lambda) \overline{u(\lambda)} d\sigma(\lambda) = 0$. Отсюда $u \in \mathfrak{D}_A^\perp = (\mathfrak{D}_{\Lambda_\sigma} \cap U^\perp)^\perp = U$ (см. (4)). Наоборот, пусть для некоторых $y \in L_\sigma^2$ и $u \in U$ имеем $\tilde{\Lambda}y + u \in L_\sigma^2$. Так как $\int x(\lambda) \overline{u(\lambda)} d\sigma(\lambda) = 0$ при $x \in \mathfrak{D}_A$, то $(x, \tilde{\Lambda}y + u) = (\tilde{\Lambda}x, y) = (Ax, y)$ для всех $x \in \mathfrak{D}_A$, и предложение γ) доказано.

Из предложения γ) вытекает, что

$$(A^* - \tilde{\Lambda})\mathfrak{D}_{A^*} \subset U. \quad (11)$$

Проверим, что из соотношения (3) вытекает обратное включение

$$U \subset (A^* - \tilde{\Lambda})\mathfrak{D}_{A^*}. \quad (12)$$

Пусть $u \in U$. Положим $y(\lambda) = 0$ при $|\lambda| < \varepsilon$ и $y(\lambda) = -u(\lambda)/\lambda$ при $|\lambda| \geq \varepsilon$, $\varepsilon > 0$. Соотношение (3) эквивалентно (9) и (10). Из (10) вытекает $y \in L_\sigma^2$. Имеем $\tilde{\Lambda}y + u = v$, где $v(\lambda) = 0$ при $|\lambda| \geq \varepsilon$ и $v(\lambda) = u(\lambda)$ при $|\lambda| < \varepsilon$. В силу (9) $v \in L_\sigma^2$. В соответствии с предложением γ) $y_j^* \in \mathfrak{D}_{A^*}$. $\tilde{\Lambda}y + u = A^*y$, $u = (A^* - \tilde{\Lambda})y \in (A^* - \tilde{\Lambda})\mathfrak{D}_{A^*}$. Включение (12) доказано. Из (11), (12) и (1') вытекает $\mathfrak{D}_{A^{**}} = \mathfrak{D}_{\Lambda_\sigma} \cap [(A^* - \tilde{\Lambda})\mathfrak{D}_{A^*}]^\perp = \mathfrak{D}_{\Lambda_\sigma} \cap U^\perp = \mathfrak{D}_{A^*}$. Следовательно, $A^{**} = A$.

Доказательство теоремы 3 подобно доказательству теоремы 1.

Доказательство леммы 2. Очевидно, $U \subset (\mathfrak{D}_{\Lambda_\sigma} \cap U^\perp)^\perp$, и поэтому достаточно доказать, что знак включения можно направить в противоположную сторону. Рассмотрим произвольный элемент $w \in (\mathfrak{D}_{\Lambda_\sigma} \cap U^\perp)^\perp$ и положим

$$\mathcal{E}_k = \left\{ \lambda: |\lambda| < k, \frac{|w(\lambda)|}{s(\lambda)} < k \right\} \cap \mathcal{E}_k',$$

где $\mathcal{E}_1', \mathcal{E}_2', \dots$ — последовательность множеств, обладающая свойством, описанным в условии β), а s — какая-нибудь почти всюду положительная функция из L_σ^2 : $s(\lambda) > 0$, $\int [s(\lambda)]^2 d\sigma(\lambda) < \infty$. Обозначим через χ_k характеристическую функцию множества \mathcal{E}_k , а также оператор умножения на эту функцию в M_σ . Положим $L_\sigma^2(\mathcal{E}_k) = \chi_k L_\sigma^2$: все функции из $L_\sigma^2(\mathcal{E}_k)$ равны нулю вне \mathcal{E}_k и $L_\sigma^2(\mathcal{E}_k) \subset L_\sigma^2$. Более того,

$$\chi_k U \subset L_\sigma^2(\mathcal{E}_k) \subset \mathfrak{D}_{\Lambda_\sigma}, \quad (13)$$

ибо каждая функция $u \in U$ интегрируема с квадратом на каждом из множеств \mathcal{E}_k (см. условие β)) и $|\lambda| < k$ на \mathcal{E}_k . Поэтому, как нетрудно проверить,

$$L_\sigma^2(\mathcal{E}_k) \cap U^\perp = L_\sigma^2(\mathcal{E}_k) \ominus \chi_k U. \quad (14)$$

Очевидно, $w \in (L_\sigma^2(\mathcal{E}_k) \cap U^\perp)^\perp$, ибо, в силу (13), $L_\sigma^2(\mathcal{E}_k) \cap U^\perp$ содержится в $\mathfrak{D}_{\Lambda_\sigma} \cap U^\perp$. Следовательно, также $\chi_k w \in (L_\sigma^2(\mathcal{E}_k) \cap U^\perp)^\perp$. Но, в соответствии с определением множества \mathcal{E}_k , $\chi_k w \in L_\sigma^2(\mathcal{E}_k)$: $\int_{\mathcal{E}_k} |w(\lambda)|^2 d\sigma(\lambda) \leq k^2 \int_{\mathcal{E}_k} [s(\lambda)]^2 d\sigma(\lambda)$. Поэтому, в силу (14), $\chi_k w \in \chi_k U$. Это означает, что на каждом из множеств \mathcal{E}_k функция w равна некоторой функции из U . Принимая во внимание условие α), получаем $w \in U$, ибо дополнение множества $\cup \mathcal{E}_k$ имеет σ -меру нуль.

Доказательство леммы 1. Всякое конечномерное линейное многообразие $U \subset M_\sigma$ удовлетворяет условиям леммы 2.

М. А. НАЙМАРК

О ТЕНЗОРНОМ ПРОИЗВЕДЕНИИ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ СЕРИИ СОБСТВЕННОЙ ГРУППЫ ЛОРЕНЦА

(Представлено академиком А. Н. Колмогоровым 25 II 1960)

В предыдущей заметке автора ⁽¹⁾ был решен вопрос о том, на какие неприводимые представления разлагается тензорное произведение двух неприводимых представлений дополнительной серии собственной группы Лоренца. В данной заметке даются формулы, осуществляющие это разложение; попутно вновь получаются другим путем результаты заметки ⁽¹⁾ *.

1. Функции $\varphi(z_1, z_2)$. Пусть $x(g) \in K(\mathfrak{G})$; положим

$$x(g) = x(\delta \xi z) = x(\lambda, \xi, z) \quad \text{при } \delta = \begin{vmatrix} \lambda^{-1} & 0 \\ 0 & \lambda \end{vmatrix};$$

$$\varphi(z_1, z_2) = \int x\left(\lambda, \frac{1}{z_2 - z_1}, z_1\right) |z_2 - z_1|^{-2-\nu_2} |\lambda|^{-2-\nu_2+\nu_1} d\lambda. \quad (1)$$

1. Если $x(g) \in K(\mathfrak{G})$, то $\varphi(z_1, z_2) \in \mathfrak{H}_{\nu_1} \times \mathfrak{H}_{\nu_2}$ и

$$(\varphi, \varphi) = \int h(g) x(gg') \overline{x(g')} dg dg', \quad (2)$$

где (φ, φ) обозначает скалярный квадрат в $\mathfrak{H}_{\nu_1} \times \mathfrak{H}_{\nu_2}$:

$$(\varphi, \varphi) = \int |z_1 - z'_1|^{-2+\nu_1} |z_2 - z'_2|^{-2+\nu_2} \overline{\varphi(z'_1, z'_2)} \varphi(z_1, z_2) dz_1 dz_2 dz'_1 dz'_2, \quad (3)$$

$$h(g) = |g_{21}|^{-2+\nu_1} |g_{12}|^{-2+\nu_2}.$$

В справедливости этого предложения можно убедиться подстановкой в (3) вместо функции φ ее выражения из (1) и переходом от интегрирования по z, ξ, λ к интегрированию по g .

Определим в $K(\mathfrak{G})$ скалярное произведение, полагая при $x_1, x_2 \in K(\mathfrak{G})$

$$(x_1, x_2) = \int h(g) x_1(gg') \overline{x_2(g')} dg dg', \quad (4)$$

и обозначим через \mathcal{H} гильбертово пространство, являющееся пополнением $K(\mathfrak{G})$ по этому скалярному произведению (строго говоря, здесь речь идет о пополнении фактор-пространства $K(\mathfrak{G})$ по подпространству тех $x \in K(\mathfrak{G})$, для которых $(x, x) = 0$). Из (4) непосредственно следует, что оператор правого сдвига

$$B_{g_0} x(g) = x(gg_0)$$

задает унитарное представление $g \rightarrow B_g$ группы \mathfrak{G} в пространстве \mathcal{H} .

II. Формула (1) определяет изометрическое отображение пространства $\mathfrak{H}_{\nu_1} \times \mathfrak{H}_{\nu_2}$ на пространство \mathcal{H} , при котором представление $\mathfrak{D}_{\nu_1} \times \mathfrak{D}_{\nu_2}$ переходит в представление $g \rightarrow B_g$.

* Мы сохраняем здесь в основном обозначения статей ⁽¹⁻⁴⁾.

Первое утверждение вытекает из формулы (2), а второе получается непосредственной проверкой из формулы (1).

2. Разложение представления $\mathfrak{D}_{v_1} \times \mathfrak{D}_{v_2}$ на неприводимые представления при $v_1 + v_2 \leq 2$. Пусть сначала $v_1 + v_2 < 2$ и пусть $x(g) \in K(\mathfrak{G})$. Согласно формуле Планшереля для группы \mathfrak{G}

$$\int x(gg') \overline{x(g')} dg' = \int K(z\bar{g}^{-1}, z', \chi) \overline{\alpha(z\bar{g}^{-1}) K(z, z', \chi)} \omega(\chi) dz dz' d\chi^+, \quad (5)$$

где, как обычно,

$$K(z, z', \chi) = \int x(z^{-1}\delta\bar{\zeta}z') |\lambda|^{m-i\sigma-4} \lambda^{-m} d\lambda d\bar{\zeta} \quad [\text{при } \delta = \begin{pmatrix} \lambda^{-1} & 0 \\ 0 & \lambda \end{pmatrix}],$$

$$z\bar{g} = \frac{g_{11}z + g_{21}}{g_{12}z + g_{22}}, \quad \alpha(g) = |g_{22}|^{-m+i\sigma-2} g_{22}^m, \quad \chi(\lambda) = |\lambda|^{-m+i\sigma} \lambda^m,$$

$$\omega(\chi) = \frac{1}{(2\pi)^2} (m^2 + \sigma^2).$$

Подставляя выражение (5) в формулу (2), меняя порядок интегрирования (что оказывается законным при $v_1 + v_2 < 2$) и сделав затем замену переменных интегрирования, приходим к формуле

$$(\varphi, \varphi) = \int |f(z, \chi)|^2 b(\chi) dz d\chi_0^+, \quad (7)$$

где

$$f(z, \chi) = \int K(z_1, z, \chi) |z_1|^{-1+\frac{v_1-v_2}{2}} \chi(V\bar{z}_1) dz_1, \quad (8)$$

$$b(\chi) = \frac{1}{2} \omega(\chi) \int |\xi|^{-1} |1|^{-2+v_2} |\xi|^{-\frac{v_1-v_2}{2}-1} \overline{\chi(V\bar{\xi})} d\xi \times$$

$$\times \int |\eta|^{-1} |1|^{-2+v_1} |\eta|^{-\frac{v_2-v_1}{2}-1} \chi(V\bar{\eta}) d\eta. \quad (9)$$

Интегралы в (9) вычисляются путем применения приема, аналогичного приему Рисса ⁽⁵⁾, после чего для $b(\chi)$ получается формула

$$b(\chi) = \frac{1}{8} \frac{\Gamma\left(\frac{v_1}{2}\right) \Gamma\left(\frac{v_2}{2}\right)}{\Gamma\left(1-\frac{v_1}{2}\right) \Gamma\left(1-\frac{v_2}{2}\right)} \left| \frac{\Gamma\left(\frac{m}{4} + i\frac{\sigma}{4} - \frac{v_1+v_2}{4} + \frac{1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{m}{4} + i\frac{\sigma}{4} + \frac{v_1+v_2}{4} + \frac{1}{2}\right)} \right|^2 (m^2 + \sigma^2). \quad (10)$$

Далее, комбинируя формулы (1), (6) и (8) и произведя по существу те же выкладки, что и в (4), заключаем, что

$$f(z, \chi) = \int \varphi(z_1, z_2) a(z_1, z_2, z, v_1, v_2, \chi) dz_1 dz_2, \quad (11)$$

где

$$a(z_1, z_2, z, v_1, v_2, \chi) = |z_2 - z_1|^{\frac{m}{2} - i\frac{\sigma}{2} + \frac{v_1+v_2}{2} - 1} (z_2 - z_1)^{-\frac{m}{2}} \times$$

$$\times |z_2 - z|^{\frac{m}{2} + i\frac{\sigma}{2} + \frac{v_2-v_1}{2} - 1} (z_2 - z)^{\frac{m}{2}} |z - z_1|^{-\frac{m}{2} + i\frac{\sigma}{2} + \frac{v_1-v_2}{2} - 1} (z - z_1)^{\frac{m}{2}}$$

при $\chi(\lambda) = |\lambda|^{-m+i\sigma} \lambda^m$, $\chi \in X_0^+$.

Формулы (7) — (12) остаются справедливыми также при $v_1 + v_2 = 2$, в чем можно убедиться предельным переходом $v_1 + v_2 \rightarrow 2$ ($v_1 + v_2 < 2$).

При переходе от $x(g)$ к $x(gg_0)$ функция $\varphi(z_1, z_2)$ преобразуется по представлению $\mathfrak{D}_{v_1} \times \mathfrak{D}_{v_2}$, а $K(z_1, z, \chi)$ — как функция от z , следовательно (в силу (8)) и $f(z, \chi)$ как функция от z — по представлению $\mathfrak{S}_\chi = \mathfrak{S}_{m, \sigma}$ основной серии. Поэтому, учитывая формулы (7), (10)–(12) и применяя континуальный аналог леммы Шура (см., например, (4), стр. 149), приходим к следующей теореме.

Теорема 1. Пусть \mathfrak{H} — гильбертово пространство всех измеримых функций $f(x, \chi)$, $\chi \in X_0^+$, удовлетворяющих условию $\int |f(z, \chi)|^2 b(\chi) dz d\chi_0^+ < \infty$, где $b(\chi)$ определено формулой (10), со скалярным произведением

$$(f_1, f_2) = \int f_1(z, \chi) \overline{f_2(z, \chi)} b(\chi) dz d\chi_0^+,$$

и пусть $v_1 + v_2 \leq 2$. Тогда для любой функции $\varphi(z_1, z_2) \in \mathfrak{H}'_{v_1} \times \mathfrak{H}'_{v_2}$ интеграл в формуле (11) сходится в смысле нормы в \mathfrak{H} и соответствие $\varphi \rightarrow f$, устанавливаемое этой формулой, определяет изометрическое отображение W пространства $\mathfrak{H}_{v_1} \times \mathfrak{H}_{v_2}$ на пространство \mathfrak{H} . При применении к $\varphi(z_1, z_2)$ оператора T_g представления $\mathfrak{D}_{v_1} \times \mathfrak{D}_{v_2}$ функция $f(z, \chi) = W\varphi$ преобразуется по представлению $\mathfrak{S}_\chi = \mathfrak{S}_{m, \sigma}$ основной серии. Следовательно, отображение W осуществляет разложение представления $\mathfrak{D}_{v_1} \times \mathfrak{D}_{v_2}$ на неприводимые представления. В этом разложении участвуют только представления $\mathfrak{S}_{m, \sigma}$ основной серии, и притом те и только те, для которых m — четное число*.

3. Разложение представления $\mathfrak{D}_{v_1} \times \mathfrak{D}_{v_2}$ на неприводимые представления при $v_1 + v_2 > 2$. Пусть теперь $v_1 + v_2 > 2$. Тогда изменение порядка интегрирования при выводе формулы (7) уже не является законным, в силу чего эта формула перестает быть справедливой. Однако можно получить формулу, заменяющую формулу (7), применив к этой последней метод аналитического продолжения.

Обозначим через $L(Z \times Z)$ совокупность всех бесконечно дифференцируемых финитных функций $\varphi(z_1, z_2)$, носитель которых не содержит диагонали $z_1 = z_2$. Пусть $\varphi \in L(Z \times Z)$. Из (3) непосредственно видно, что (φ, φ) есть аналитическая функция от v_1, v_2 , регулярная при $0 < \operatorname{Re} v_1 < 2$, $0 < \operatorname{Re} v_2 < 2$. Пусть, далее, $f(z, \chi, v_1, v_2)$ — функция, определенная формулой (8) (а значит, формулами (11), (12)), где $\chi(\lambda) = |\lambda|^{-m+i\sigma} \lambda^m$, m — четно, а σ , вообще, комплексно.

Положим

$$b(\chi, v_1, v_2) = \frac{1}{8} \frac{\Gamma\left(\frac{v_1}{2}\right) \Gamma\left(\frac{v_2}{2}\right)}{\Gamma\left(1 - \frac{v_1}{2}\right) \Gamma\left(1 - \frac{v_2}{2}\right)} \frac{\Gamma\left(\frac{m}{4} + i\frac{\sigma}{4} - \frac{v_1 + v_2}{4} + \frac{1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{m}{4} + i\frac{\sigma}{4} + \frac{v_1 + v_2}{4} + \frac{1}{2}\right)} \times \\ \times \frac{\Gamma\left(\frac{m}{4} - i\frac{\sigma}{4} - \frac{v_1 + v_2}{4} + \frac{1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{m}{4} - i\frac{\sigma}{4} + \frac{v_1 + v_2}{4} + \frac{1}{2}\right)} (m^2 + \sigma^2),$$

$$\psi(\chi, v_1, v_2) = \psi(m, \sigma, v_1, v_2) = \int f(z, \chi, v_1, v_2) \overline{f(z, \chi^{-1}, \bar{v}_1, \bar{v}_2)} dz,$$

$$J_{v_1, v_2} = \int \psi(\chi, v_1, v_2) b(\chi, v_1, v_2) d\chi_0^+.$$

* Вопрос о формуле для обратного отображения W^{-1} , т. е. о восстановлении $\varphi(z_1, z_2)$ по $f(z, \chi)$, более сложный в рассматриваемом случае (особенно при $v_1 + v_2 > 2$), чем в предыдущих двух случаях $\mathfrak{S}_{m_1, \sigma_1} \times \mathfrak{S}_{m_2, \sigma_2}$ и $\mathfrak{S}_{m_1 \sigma_1} \times \mathfrak{D}_v$ (2-4).

Формула (7) означает, что

$$(\varphi, \varphi) = J_{\nu_1, \nu_2} \quad \text{при } \operatorname{Im} \nu_1 = \operatorname{Im} \nu_2 = 0, \quad 0 \leq \nu_1, \quad 0 \leq \nu_2, \quad \nu_1 + \nu_2 \leq 2. \quad (13)$$

Продолжая аналитически обе части (13) из области $\operatorname{Re}(\nu_1 + \nu_2) < 2$ в область $\operatorname{Re}(\nu_1 + \nu_2) > 2$ и учитывая, что

$$\int_0^\infty \frac{d\sigma}{\sigma^2 + (\nu_1 + \nu_2 - 2)^2} = \begin{cases} \frac{\pi}{2(\nu_1 + \nu_2 - 2)} & \text{при } \operatorname{Re}(\nu_1 + \nu_2) > 2, \\ -\frac{\pi}{2(\nu_1 + \nu_2 - 2)} & \text{при } \operatorname{Re}(\nu_1 + \nu_2) < 2, \end{cases}$$

получаем

$$(\varphi, \varphi) = \int |f(z, \chi)|^2 b(\chi) d\chi_0^+ + \kappa^2 (\hat{f}, \hat{f})_{\nu_1 + \nu_2 - 2} \quad \text{при } \nu_1 \leq 2, \quad \nu_2 \leq 2, \quad \nu_1 + \nu_2 > 2$$

где

$$\kappa^2 = \frac{1}{\pi^2} \left[\frac{\Gamma\left(\frac{\nu_1}{2}\right) \Gamma\left(\frac{\nu_2}{2}\right)}{\Gamma\left(1 - \frac{\nu_1}{2}\right) \Gamma\left(1 - \frac{\nu_2}{2}\right)} \frac{\Gamma\left(1 - \frac{\nu_1 + \nu_2}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{\nu_1 + \nu_2}{2} - 1\right)} \left(1 - \frac{\nu_1 + \nu_2}{2}\right) \right]^2, \quad (14)$$

$$\hat{f}(z) = \int \varphi(z_1, z_2) |z_2 - z_1|^{\nu_1 + \nu_2 - 2} |z_2 - z|^{-\nu_1} |z - z_1|^{-\nu_2} dz_1 dz_2, \quad (15)$$

$(\hat{f}, \hat{f})_{\nu_1 + \nu_2 - 2}$ обозначает скалярное произведение в $\mathfrak{H}_{\nu_1 + \nu_2 - 2}$. Применяя теперь рассуждения, аналогичные рассуждениям п. 2, приходим к следующему результату.

Теорема 2. Пусть $\nu_1 + \nu_2 > 2$ и пусть \mathfrak{H} определено как в теореме 1. Пусть, далее, $\hat{\mathfrak{H}}$ обозначает гильбертово пространство всех пар $\hat{f} = \{f(z, \chi), \hat{f}(z)\}$, $f(z, \chi) \in \mathfrak{H}$, $\hat{f} \in \mathfrak{H}_{\nu_1 + \nu_2 - 2}$, со скалярным произведением

$$(\hat{f}_1, \hat{f}_2) = \int f_1(z, \chi) \overline{f_2(z, \chi)} b(\chi) d\chi_0^+ + \kappa^2 (\hat{f}, \hat{f})_{\nu_1 + \nu_2 - 2},$$

где κ^2 определено формулой (14). Для любой функции $\varphi(z_1, z_2) \in \mathfrak{H}_{\nu_1} \times \mathfrak{H}_{\nu_2}$ интегралы в формулах (11), (15) сходятся в смысле нормы в \mathfrak{H} и $\mathfrak{H}_{\nu_1 + \nu_2 - 2}$ соответственно, и эти формулы определяют изометрическое отображение \dot{W} пространства $\mathfrak{H}_{\nu_1} \times \mathfrak{H}_{\nu_2}$ на пространство $\hat{\mathfrak{H}}$. При применении к $\varphi(z_1, z_2)$ оператора T_g представления $\mathfrak{D}_{\nu_1} \times \mathfrak{D}_{\nu_2}$ функции $f(x, \chi)$, $\hat{f}(z)$ пары $\dot{W}\varphi = \{f(z, \chi), \hat{f}(z)\}$ преобразуются по представлению $\mathfrak{S}_\chi = \mathfrak{S}_{m, \sigma}$ основной серии и представлению $\mathfrak{D}_{\nu_1 + \nu_2 - 2}$ дополнительной серии соответственно. Следовательно, отображение \dot{W} осуществляет разложение представления $\mathfrak{D}_{\nu_1} \times \mathfrak{D}_{\nu_2}$ на неприводимые представления. В этом разложении участвуют представление $\mathfrak{D}_{\nu_1 + \nu_2 - 2}$ дополнительной серии и те и только те представления $\mathfrak{S}_{m, \sigma}$ основной серии, для которых m — четное число.

Поступило
8 II 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ М. А. Наймарк, ДАН, 130, № 2, 261 (1960). ² М. А. Наймарк, ДАН, 119, № 5, 872 (1958). ³ М. А. Наймарк, ДАН, 125, № 6, 1196 (1959). ⁴ М. А. Наймарк, Тр. Московск. матем. общ., 8, 121 (1958). ⁵ М. R i e B, Acta Math., 81, 1 (1949).

С. П. НОВИКОВ

О НЕКОТОРЫХ ЗАДАЧАХ ТОПОЛОГИИ МНОГООБРАЗИЙ, СВЯЗАННЫХ С ТЕОРИЕЙ ПРОСТРАНСТВ ТОМА

(Представлено академиком П. С. Александровым 20 II 1960)

В этой работе рассматриваются гладкие многообразия W^i , расположенные в евклидовом пространстве R^{n+i} , нормальный пучок которых имеет своей структурной группой некоторую подгруппу G группы $O(n)$. В множество всех таких многообразий вводится отношение эквивалентности. Множество $V_n^i(G)$ классов эквивалентных многообразий образует абелеву группу. Отношение эквивалентности и групповая операция вводятся в множество наших многообразий дословно так же, как в классической интерпретации Понтрягина гомотопических групп сфер через оснащенные многообразия и в известном построении групп внутренних гомотопий Тома — Рохлина. Следуя Л. С. Понтрягину, мы будем называть многообразие W^i , вложенное в евклидово пространство R^{n+i} , G -оснащенным, если в нормальном пучке многообразия W^i задано фиксированное строение G -пучка. G -оснащенное многообразие $W^i \subset R^{n+i}$ называется эквивалентным нулю, если существует такое гладкое многообразие $N^{i+1} \subset R^{n+i+1}$ с краем $W^i \subset R^{n+i}$, что нормальный G -пучок может быть продолжен с многообразия W^i на многообразие N^{i+1} . Очевидно, что для любых групп $G_1 \subset O(n_1)$ и $G_2 \subset O(n_2)$ операция прямого перемножения многообразий индуцирует некоторое спаривание

$$V_{n_1}^i(G_1) \otimes V_{n_2}^j(G_2) \rightarrow V_{n_1+n_2}^{i+j}(G_1 \times G_2) \quad (1)$$

(группа $O(n_1) \times O(n_2)$ считается известным образом вложенной в группу $O(n_1 + n_2)$). Мы ограничимся здесь изучением групп $V_n^i(SO(n))$ для $i < n - 1$, групп $V_{2n}^i(U(n))$ для $i < 2n - 2$ и групп $V_{4n}^i(\text{Sp}(n))$ для $i < 4n - 4$. Легко видеть, что эти группы не зависят от n . Мы будем обозначать их соответственно символами V_{SO}^i , V_u^i , V_{Sp}^i . Очевидно, что указанное выше спаривание позволяет определить прямые суммы $V_{SO} = \sum V_{SO}^i$, $V_u = \sum V_u^i$, $V_{Sp} = \sum V_{Sp}^i$ как градуированные кольца.

Теорема 1. Фактор-кольцо кольца V_{SO} по 2-кручению изоморфно кольцу полиномов от образующих V_{4i} размерности $4i$, $i \geq 0$. Кольцо V_u изоморфно кольцу полиномов от образующих u_{2i} размерности $2i$, $i \geq 0$. Алгебры $V_{Sp} \otimes \mathbb{Z}_p$, $p > 2$ и $V_{Sp} \otimes \mathbb{Q}$, где \mathbb{Q} — поле рациональных чисел, изоморфны алгебрам полиномов от образующих t_{4i} размерности $4i$, $i \geq 0$. Кольца V_{SO} , V_u , V_{Sp} не имеют p -кручения для $p > 2$ и кольцо V_u не имеет 2-кручения.

Эта теорема для кольца V_{SO} анонсирована [Милнором ⁽⁵⁾]. Строение групп V_{SO}^i изучено в ^(1, 4) другими методами. Для доказательства тео-

ремы 1 заметим в первую очередь, что, пользуясь известными конструкциями Тома ⁽³⁾, можно без труда доказать изоморфизмы $V_n^i(G) \approx \approx \pi_{n+i}(M_n(G))$, где $M_n(G)$ — пространство, построенное Томом для исследования G -реализации циклов. Более того, можно доказать, что спаривание

$$\pi_{n_1+i}(M_{n_1}(G)) \otimes \pi_{n_2+j}(M_{n_2}(G)) \rightarrow \pi_{n_1+n_2+i+j}(M_{n_1+n_2}(G_1 \times G_2)),$$

соответствующее, в силу этих изоморфизмов, спариванию (1), индуцируется естественным гомеоморфизмом

$$\rho: M_{n_1}(G_1) \times M_{n_2}(G) / M_{n_1}(G_1) \vee M_{n_2}(G) \rightarrow M_{n_1+n_2}(G_1 \times G_2).$$

Таким образом, изучение групп $V_n^i(G)$ и спаривания (1) сводится к изучению гомотопических свойств пространств $M_n(G)$. По аналогии с группами V_{SO} , V_u , V_{Sp} мы введем градуированные группы $H_{SO}(p)$, $H_u(p)$ и $H_{Sp}(p)$, однородными составляющими которых служат стационарные группы когомологий над полем Z_p соответствующих пространств Тома. Очевидно, что эти группы можно рассматривать как модули над алгеброй Стиррода $A = A_p$.

Лемма 1. *Модуль $H_{SO}(p)$ при $p > 2$ допускает систему образующих u_ω , находящихся во взаимно-однозначном соответствии с разбиениями ω чисел, кратных четырем, на слагаемые, кратные четырем и не имеющие вида $2p^t - 2$. Размерность образующей u_ω равна сумме членов разбиения ω . Для любого элемента $x \in H_{SO}(p)$ имеет место соотношение $\beta x = 0$, где β — гомоморфизм Бокиштейна. Все нетривиальные соотношения между элементами модуля $H_{SO}(p)$ вытекают из этого соотношения. Модуль $H_{Sp}(p)$ при $p > 2$ изоморфен $H_{SO}(p)$. Модуль $H_u(p)$ при любом $p \geq 2$ описывается так же, как модуль $H_{SO}(p)$ при $p > 2$, с единственным отличием, что допускаются разбиения любых четных чисел на четные слагаемые, не имеющие вида $2p^t - 2$. Модуль $H_{Sp}(2)$, как и для $p > 2$, допускает систему образующих u_ω , но условие, что слагаемые разбиений ω не имеют вида $2p^t - 2$, заменяется условием, что эти слагаемые не имеют вида $4(2^t - 1)$. Кроме того, для любого элемента $x \in H_{Sp}(2)$, кроме соотношения $\beta x = Sq^1 x = 0$, имеет место соотношение $Sq^2 x = 0$. Все нетривиальные соотношения между элементами модуля $H_{Sp}(2)$ следуют из этих соотношений. Модуль $H_{SO}(2)$ распадается в прямую сумму свободного модуля и модулей M_ω с одной образующей u_ω , где ω — произвольное разбиение числа, кратного четырем, на слагаемые, кратные четырем. Размерность образующей u_ω равна сумме членов разбиения ω . Единственным нетривиальным соотношением в модуле M_ω является соотношение $Sq^1 u_\omega = 0$.*

Можно, далее, доказать, что отображения

$$H_{SO}(p) \rightarrow H_{SO}(p) \otimes H_{SO}(p),$$

$$H_u(p) \rightarrow H_u(p) \otimes H_u(p),$$

$$H_{Sp}(p) \rightarrow H_{Sp}(p) \otimes H_{Sp}(p),$$

индуцированные гомеоморфизмом ρ , выражаются формулой

$$\rho^*(u_\omega) = \sum_{\substack{(\omega_1, \omega_2) = \omega \\ \omega_1 \neq \omega_2}} [u_{\omega_1} \otimes u_{\omega_2} + u_{\omega_2} \otimes u_{\omega_1}] + \sum_{(\omega_1, \omega_1) = \omega} u_{\omega_1} \otimes u_{\omega_1}.$$

В силу леммы 1 изучение модулей $H_{SO}(p)$ и $H_{Sp}(p)$ при $p > 2$ и модуля $H_u(p)$ при $p \geq 2$ сводится к изучению модуля M_β с одной образующей

размерность которой мы будем считать равной нулю), определенного соотношением $\beta x = 0$ для всех $x \in M_\beta$. Поскольку, как легко видеть, для модуля M_β определено диагональное отображение $M_\beta \rightarrow M_\beta \otimes M_\beta$, группа

$$\text{Ext}_A(M_\beta, Z_p) = \sum \text{Ext}_A^{s,t}(M_\beta, Z_p)$$

определяется как алгебра. Опираясь на построенные Адамсом ⁽²⁾ базисы алгебры Стиррода, можно доказать, что справедлива следующая

Лемма 2. Алгебра $\text{Ext}_A(M_\beta, Z_p)$ изоморфна алгебре полиномов от образующих $h_t \in \text{Ext}_A^{1, 2p^t-1}(M_\beta, Z_p)$, $p \geq 2$, $t \geq 0$.

Теорема 1 теперь без труда следует из лемм 1 и 2 свойств спектральной последовательности Адамса ⁽²⁾. Существенным дополнением к теореме 1 является

Теорема 2. Фактор-кольцо кольца V_{Sp} по 2-кручению не изоморфно кольцу полиномов. Именно, существуют такие образующие $x \in V_{Sp}^4$ и $y \in V_{Sp}^8$ бесконечного порядка, что $2^k(x^2 - 4y) = 0$.

Доказательство теоремы 2 проводится аналогично доказательству теоремы 1. При этом, ввиду леммы 1, вместо модуля M_β следует рассматривать модуль M_1 с одной образующей, определенный соотношением $Sq^1 z = Sq^2 z = 0$ для всех $z \in M_1$. Для этого случая группа $\text{Ext}_A(M_1, Z_2)$ также является алгеброй, а лемма 2 заменяется следующей леммой 2':

Лемма 2'. Алгебра $\text{Ext}_A(M_1, Z_2) = \sum \text{Ext}_A^{s,t}(M_1, Z_2)$ изоморфна алгебре когомологий некоторой алгебры B , обладающей следующими свойствами: 1) алгебра B содержит центральную подалгебру C , допускающую систему образующих $\alpha_{r,0} \in C^{(2^r-1)}$, $r \geq 2$, удовлетворяющих только соотношениям $\alpha_{r,0}^2 = 0$ (и их следствиям); 2) алгебра $B//C$ коммутативна и допускает систему образующих $\alpha_0 \in B//C^{(1)}$, $\alpha_{r,1} \in B//C^{(2^{r+1}-2)}$, $r \geq 1$, удовлетворяющих только соотношениям $\alpha_0^2 = 0$ и $\alpha_{r,1}^2 = 0$; 3) в спектральной последовательности Серра — Хохшильда пары (B, C) имеют место соотношения:

$$d_2(1 \otimes h_{r,0}) = h_0 h_{r-1,1} \otimes 1,$$

$$d_3(1 \otimes h_{r,0}^2) = h_{1,1} h_{r-1,1}^2 \otimes 1,$$

$$d_i(1 \otimes h_{r,0}^4) = 0, \quad i \geq 2,$$

где $h_{r,0}$ — образующие алгебры $H^*(C)$, определенные равенством $(h_{r,0}, \alpha_{r,0}) = 1$, а h_0 и $h_{r,1}$ — образующие алгебры $H^*(B//C)$, определенные соответственно равенствами $(h_0, \alpha_0) = 1$ и $(h_{r,1}, \alpha_{r,1}) = 1$.

Поскольку теоремы 1 и 2 представляют собой по существу теоремы о гомотопических группах пространств Тома, их можно применить к задаче о реализации целочисленных циклов многообразий в виде подмногообразий.

Теорема 3. Целочисленный класс гомологий Z_{n-i} компактного, замкнутого, ориентируемого, гладкого многообразия M^n реализуется подмногообразием $W^{n-i} \subset M^n$, если $i > [n/2] + 1$ и при $k < n - i - 2(p-1)$ группы $H_k(M^n)$ не имеют p -кручения для всех $p > 2$. Целочисленный класс гомологий Z_{n-2i} многообразия M^n допускает $U(i)$ -реализацию, если $2i > [n/2] + 1$ и при $k < n - 2i - 2(p-1)$ группы $H_k(M^n)$ не имеют p -кручения для всех $p \geq 2$.

Пусть K — произвольный конечный полиэдр. Из теоремы 3 вытекает **Следствие.** Если группы $H_q(K)$ при $q > i - 2(p-1)$ не имеют p -кручения для всех $p > 2$, то всякий цикл $Z_i \in H_i(K)$ представляется в виде непрерывного образа фундаментального цикла некоторого ориентируемого многообразия W^i .

В заключение выражаю благодарность М. М. Постникову за внимание и ценные советы.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
16 II 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Б. Г. Авербух, ДАН, 125, № 1 (1959). ² J. A d a m s, Comm. Math. Helv., 32, № 3 (1958). ³ R. T h o m, Comm. Math. Helv., 28, № 1 (1954). ⁴ В. А. Рохли, ДАН, 119, № 5 (1958). ⁵ J. M i l л о г, Notice of Am. Math. Soc. (1958).

Б. ПАСЫНКОВ

О СОВПАДЕНИИ РАЗЛИЧНЫХ ОПРЕДЕЛЕНИЙ РАЗМЕРНОСТИ ДЛЯ ЛОКАЛЬНО БИКОМПАКТНЫХ ГРУПП

(Представлено академиком П. С. Александровым 23 II 1960)

В этой заметке доказывается, что для локально бикомпактной группы G выполнены равенства $\dim G = \text{ind } G = \text{Ind } G$. Известно, что пространство локально бикомпактной группы G паракомпактно. Отсюда и из теоремы Даукера о совпадении для паракомпактных пространств размерностей \dim и loc dim (⁽¹⁾, стр. 108) следует, что $\dim G = \text{loc dim } G$. Но из того, что группа G локально распадается в прямое произведение связной локальной группы Ли (т. е. открытого куба) и нульмерной бикомпактной группы (⁽²⁾, теорема Б), видно, что $\text{ind } G = \text{loc dim } G$, т. е. $\dim G = \text{ind } G$. (Неравенство $\dim G \leq \text{ind } G$ несколько ранее вывел А. Архангельский.)

Покажем теперь, что $\text{ind } G = \text{Ind } G$.

Лемма 1. Пусть имеем отображение f бикомпакта X на бикомпакт Y . Если отображение f локально топологично и для размерности Ind в X и Y выполнена теорема суммы, то $\text{Ind } X = \text{Ind } Y$.

Доказательство. Для каждой точки $x \in X$ берем окрестность Ox , замыкание которой топологически отображается в Y . Тогда $\text{Ind } [Ox] \leq \text{Ind } Y$ и $\text{Ind } [Ox] \leq \text{Ind } X$. Выделяем из покрытия $\{Ox\}$ конечные покрытия $\{Ox_i\}$. Образы множеств $[Ox_i]$ покрывают Y . Отсюда по теореме суммы получаем $\text{Ind } X \leq \text{Ind } Y$ и $\text{Ind } Y \leq \text{Ind } X$, что и требовалось доказать.

Определение. Пусть X является предельным пространством спектра $S = \{X_\alpha, \mathfrak{B}_{\beta\alpha}\}$ (определение спектра см. в (⁽³⁾), стр. 36), и пусть A — произвольное множество, лежащее в X . Если $A_\alpha = \mathfrak{B}_\alpha A$, то спектр $S' = \{A_\alpha, \mathfrak{B}_{\beta\alpha}\}$ для A называется естественным спектром (относительно спектра S).

Лемма 2. Пусть бикомпакт X является пределом спектра $S = \{X_\alpha, \mathfrak{B}_{\beta\alpha}\}$, причем:

1) для размерности Ind в любом подмножестве X_α выполнена теорема суммы;

2) $\text{Ind } X_\alpha \leq r$;

3) проекции $\mathfrak{B}_{\beta\alpha}$ локально топологичны.

Тогда

а) для любого бикомпакта $F \subset X$ существуют сколь угодно тесные окрестности, для границ которых естественный спектр удовлетворяет условиям леммы с заменой в условии 2) r на $r-1$;

б) $\text{Ind } X \leq r$.

Доказательство. Докажем утверждение а). Берем бикомпакт F и его окрестность V . Так как F — бикомпакт, то существует α_0 и в X_{α_0} открытое множество O_{α_0} такое, что $F \subset \mathfrak{B}_{\alpha_0}^{-1} O_{\alpha_0} = O \subset [O] \subset V$ и $\text{Ind } \text{Gr } O_{\alpha_0} \leq r-1$, где Gr означает границу. Рассмотрим для всех $\beta \geq \alpha_0$ множества $O_\beta = \mathfrak{B}_{\beta\alpha_0}^{-1} O_{\alpha_0} = \mathfrak{B}_\beta O$. Ясно, что $\mathfrak{B}_{\gamma\beta} \text{Gr } O_\gamma = \text{Gr } O_\beta = \mathfrak{B}_\beta \text{Gr } O$. Таким образом, для границы $\text{Gr } O$ мы имеем спектр $S'' = \{\text{Gr } O_\beta, \mathfrak{B}_{\gamma\beta}\}$ при $\beta \geq \alpha_0$. При этом $\mathfrak{B}_{\gamma\beta}$ сохранили свою локальную топологичность и условие 1) для $\text{Gr } O_\beta$ также автоматически выполняется, т. е. по лемме 1 можно за-

ключить, что $\text{Ind Gr } O_\beta = \text{Ind Gr } O_{\alpha_0} \leq r - 1$. Спектр S'' является конфинальной частью естественного спектра $S' = \{\varpi_\alpha \text{ Gr } O, \varpi_{\beta\alpha}\}$ для $\text{Gr } O$. Из леммы выводим, что уже для любого α выполнено неравенство $\text{Ind } \varpi_\alpha \text{ Gr } O \leq r - 1$ так как $\varpi_\alpha \text{ Gr } O = \varpi_{\beta\alpha} \varpi_\beta \text{ Gr } O$, где $\beta \geq \alpha_0$. Условия 1) и 3) для S' выполнены автоматически. Итак, а) доказано.

Докажем б) индукцией по $\text{Ind } X_\alpha$. Если $\text{Ind } X_\alpha = -1$, то и $\text{Ind } X = -1$.

Если лемма верна с заменой r на $r - 1$, то из а) утверждение б) следует.

Лемма 3. Пусть пространство X локально бикompактно и является пределом спектра $S = \{X_\alpha, \varpi_{\beta\alpha}\}$. Для X_α и проекций $\varpi_{\beta\alpha}$ выполнены условия 1), 2), 3) предыдущей леммы и, кроме того, выполнено условие

4) $X = \bigcup_{i=1}^{\infty} \Phi_i$, где Φ_i — бикompакты (т. е. X финально компактно) и $\text{Ind } \Phi_i \leq r$.

Тогда $\text{Ind } X \leq r$.

Замечание. Если мы рассмотрим произвольный бикompакт, лежащий в X , и его естественный спектр, то окажемся в условиях леммы 2.

Доказательство леммы 3. Доказываем по индукции. Для $\text{Ind } X_\alpha = \text{Ind } \Phi_i = -1$ все ясно.

Берем произвольное замкнутое множество $F \subset X$ и его окрестность V . Для каждой точки $x \in F$ выбираем бикompактную окрестность, лежащую в V с замыканием. В это покрытие F вписываем локально конечно (в X) счетное покрытие $\{W_i\}$, а в полученное открытое покрытие F вписываем замкнутое покрытие $\{F_i\}$, где $F_i \subset W_i$.

Рассмотрим естественные спектры для бикompактов $[W_i]$. По лемме для бикompактов $F_i \subset W_i$ существуют базисные окрестности OF_i такие, что $[OF_i] \subset W_i$, $\text{Ind Gr } OF_i \leq r - 1$, и естественные спектры для $\text{Gr } OF_i$ удовлетворяют условиям леммы 2 с заменой r на $r - 1$. Обозначим $\text{Gr } OF_i$ через A_i .

Имеем $\bigcup_i [OF_i] \subseteq \bigcup_i W_i \subset V$.

Так как система $\{W_i\}$ локально конечна в X , то и система $\{A_i\}$ локально конечна в X , и так как A_i замкнуты, то и множество $A = \bigcup_i A_i$ замкнуто, т. е. $\text{Gr } \bigcup OF_i \subset A$. Если мы покажем, что $\text{Ind } A \leq r - 1$, тогда то же самое будет выполнено и для $\text{Gr } \bigcup OF_i$.

Множество A удовлетворяет условию 4) леммы с заменой r на $r - 1$ (по построению). Естественный спектр $S' = \{\varpi_\alpha A, \varpi_{\beta\alpha}\}$ для A автоматически удовлетворяет условиям 1) и 3). Покажем, что $\text{Ind } \varpi_\alpha A \leq r - 1$. Так как $\varpi_\alpha A = \bigcup_i \varpi_\alpha A_i$, то по теореме суммы получаем $\text{Ind } \varpi_\alpha A \leq r - 1$ (ибо по построению $\text{Ind } \varpi_\alpha A_i \leq r - 1$). Таким образом, по индукции $\text{Ind } A \leq r - 1$, т. е. $\text{Ind Gr } \bigcup OF_i \leq r - 1$, т. е. $\text{Ind } X \leq r$, что и требовалось доказать.

Лемма 4. Для произвольного подмножества A группы Ли G_α имеет $\dim A = \text{ind } A = \text{Ind } A$ (т. е. в произвольном подмножестве группы Ли для Ind выполнена теорема суммы).

Доказательство леммы 4. Если группа G_α связна, то она есть просто пространство со счетной базой. Если G_α несвязна, то компонента ее единицы открыто-замкнута в ней, т. е. G_α разлагается в дискретную сумму пространств со счетной базой, и утверждение леммы очевидно.

Лемма 5. Для проективно-лиевой группы G (определение см. (стр. 5), равной $\bigcup_{n=1}^{\infty} U^n$, где U — бикompактная симметрическая окрестность единицы, т. е. пространство группы G финально компактно) $\text{ind } G = \text{Ind } G$.

Доказательство леммы 5. Проективно-лиева группа G разлагается в спектр $S = \{G_\alpha, f_{\beta\alpha}\}$ групп Ли G_α , причем ядра g_α и $g_{\beta\alpha}$ гомоморфизмов.

морфизмов f_α и $f_{\beta\alpha}$ являются бикомпактами. Так как $\text{ind } G = \text{ind } g_\alpha + \text{ind } G_\alpha$ и $\text{ind } G_\beta = \text{ind } g_{\beta\alpha} + \text{ind } G_\alpha$ (см. (4), стр. 140), то $\text{ind } G_\alpha \leq \text{ind } G_\beta \leq \text{ind } G = r < \infty$, т. е. начиная с некоторого α_0 , $\text{ind } G_\beta = \text{ind } G_{\alpha_0}$ для всех $\beta \geq \alpha_0$, а отсюда следует, что $g_{\beta\alpha}$ нульмерны, если брать индексы $\beta \geq \alpha_0$, что мы впредь и будем делать. Но бикомпакты $g_{\beta\alpha}$, являясь замкнутыми подгруппами групп Ли, сами являются группами Ли, т. е. просто состоят из конечного числа точек, т. е. проекции $f_{\beta\alpha}$ локально топологичны. Таким образом, для спектра S выполнено условие 3) леммы 3. Из леммы 5 для спектра S следует выполнение условий 1) и 2), так как $\text{Ind } G_\alpha = \text{ind } G_\alpha \leq \text{ind } G = r$.

Рассмотрим бикомпакты $[U]^n$. Их естественные спектры удовлетворяют условиям леммы 2, т. е. $\text{Ind } [U]^n \leq r$. Итак, выполнено и условие 4) леммы 3, т. е. $\text{Ind } G \leq \text{ind } G = r$, что и требовалось доказать.

Основная теорема. Для любой локально бикомпактной группы G выполнено $\dim G = \text{ind } G = \text{Ind } G$.

Доказательство. Известно ((2), стр. 39), что в любой локально бикомпактной группе G существует открыто-замкнутая проективно-лиева подгруппа G' . Возьмем бикомпактную симметрическую окрестность U единицы, лежащую в G' , тогда подгруппа $G'' = \bigcup_{n=1}^{\infty} U^n$ группы G' будет удовлетворять условиям леммы 4 (так как замкнутая подгруппа проективно-лиевой группы проективно-лиева, см. (2), стр. 5) и будет открыто-замкнута в G' , т. е. и в G . Пространство группы G , таким образом, разлагается в дискретную сумму гомеоморфных G'' пространств, а для G'' все три размерности совпадают, т. е. и $\text{Ind } G = \text{ind } G = \dim G$.

Автор выражает благодарность П. С. Александрову за внимание к работе.

Поступило
23 II 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ С. Н. Dowker, Quart. J. Math., 6, № 22, 101 (1955). ² В. М. Глушков, УМН, 12, в. 2, 3 (1957). ³ П. С. Александров, УМН, 2, в. 1, 5 (1947). ⁴ В. М. Глушков, УМН, 12, в. 2, 137 (1957).

Ю. Л. РОДИН

О ЗАДАЧЕ РИМАНА НА ЗАМКНУТЫХ РИМАНОВЫХ
ПОВЕРХНОСТЯХ *

(Представлено академиком И. Н. Векуа 18 II 1960)

Пусть R — замкнутая риманова поверхность рода p ; Γ — контур ограничивающий связную область T^+ , и T^- — ее дополнение на R .

В заметке ⁽³⁾ нами изучены условия разрешимости краевой задачи Римана

$$\Phi^+(t) = G(t) \Phi^-(t). \quad (1)$$

Используя теорему Римана — Роха, можно доказать следующий факт.

Теорема 1. *Задача (1) индекса κ имеет $\kappa - p + 1$ решений, если $\kappa > 2p - 2$; число решений может изменяться от $\kappa - p + 1$ до $\kappa + 1$ при $p \leq \kappa \leq 2p - 2$; от 0 до $\kappa + 1$ при $0 \leq \kappa \leq p - 1$. При $\kappa < 0$ задача неразрешима.*

Сопряженной к (1) мы назовем следующую краевую задачу: найти линейные дифференциалы $\phi^\pm(z)$, аналитические соответственно в областях T^\pm и удовлетворяющие краевому условию

$$\phi^+(t) = \frac{1}{G(t)} \phi^-(t). \quad (2)$$

Делением на дифференциал первого рода dZ мы приведем задачу (2) к обычной краевой задаче индекса $2p - \kappa - 2$. С помощью теоремы Римана — Роха доказывается

Теорема 2. *Разность числа решений k и \tilde{k} сопряженных краевых задач (1) и (2) равна $\kappa - p + 1$.*

В самом деле, нетрудно видеть, что если семейство решений задачи (1) определяется классом дивизоров (D), то семейство решений задачи (2) соответствует класс (W/D), откуда и следует утверждение теоремы.

В работе ⁽³⁾ рассматривалась также неоднородная краевая задача

$$\Phi^+(t) = G(t) \Phi^-(t) + g(t) \quad (3)$$

и были указаны некоторые условия разрешимости.

Теорема 3. *Для разрешимости задачи (3) необходимо и достаточно, чтобы*

$$\int_{\Gamma} g(t) \phi_k(t) = 0 \quad (k = 1, 2, \dots, \tilde{k}), \quad (4)$$

где ϕ_k — полная система решений задачи (2).

Необходимость условия очевидна. Достаточность вытекает из условия разрешимости задачи нулевого индекса и теоремы 3 работы ⁽³⁾.

* Основные результаты настоящей заметки были доложены автором на IV Всесоюзной конференции по теории функций комплексного переменного в Москве в мае 1958 г.
1038

Это же вытекает из рассмотрения уравнения

$$\frac{1+G(t)}{2}\varphi(t) + \frac{1}{2\pi i} \int_{\Gamma} \varphi(\tau) [A^+(\tau, t) - G(t) A^-(\tau, t)] d\tau = g(t), \quad (5)$$

к которому приводится задача (3) ⁽³⁾, и его сопряженного, если учесть, что решением сопряженного уравнения будут дифференциалы $\varphi_k(t)$ ($k=1, 2, \dots, \tilde{k}$), и только они.

Пусть T — конечная риманова поверхность рода h с $m+1$ контурами. Тогда, как показано в ⁽³⁾, задача Гильберта

$$\operatorname{Re}[(a - ib) F(t)] = c(t) \quad (6)$$

приводится к задаче Римана

$$\Phi^+(t) = -\frac{a(t) + ib(t)}{a(t) - ib(t)} \Phi^-(t) + \frac{c(t)}{a(t) - ib(t)} \quad (7)$$

на дуге M поверхности T .

Сопряженной к (6) будем называть задачу

$$\operatorname{Re}[(a + ib) \psi(t)] = 0, \quad (8)$$

где $\psi(t)$ — линейный дифференциал.

Теорема 4. Число решений задачи Гильберта (6) совпадает с числом решений задачи Римана (7). Разность числа решений однородной задачи Гильберта и ее сопряженной равна $2\kappa - 2h - m + 1$, где $\kappa = \operatorname{ind}_{\Gamma}(a + ib)$. Для разрешимости неоднородной задачи Гильберта (7) необходимо и достаточно, чтобы

$$\int_{\Gamma} \frac{c(t)}{a(t) - ib(t)} \phi_k(t) = 0 \quad (k=1, \dots, \tilde{l}), \quad (9)$$

где $\phi_k(t)$ ($k=1, 2, \dots, \tilde{l}$) — полная система решений задачи (8).

В случае $h=0$ наши результаты совпадают с известными результатами И. Н. Векуа.

Рассмотрим задачу Римана в более общей постановке. Пусть Δ — данный дивизор, $\operatorname{ord} \Delta = n$. Найти дифференциалы $\omega_{\nu}^{\pm}(z)$ размерности ν , аналитические соответственно в областях T^{\pm} , удовлетворяющие краевому условию

$$\omega_{\nu}^+(t) = G(t) \omega_{\nu}^-(t), \quad (\omega_{\nu}) + \Delta \geq 0. \quad (10)$$

Деля краевое условие на дифференциал dZ^{ν} размерности ν , получим задачу для функций

$$\Phi^+(t) = G(t) \Phi^-(t), \quad (\Phi) + \Delta + (dZ^{\nu}) \geq 0 \quad (11)$$

индекса κ , эквивалентную, очевидно, некоторой задаче

$$\Phi_1^+(t) = G_1(t) \Phi_1^-(t), \quad (\Phi) \geq 0 \quad (12)$$

индекса $\kappa_1 = \kappa + 2\nu(p-1) + \operatorname{ord} \Delta$.

Число решений этой задачи подсчитывается с помощью теоремы 1.

Сопряженной с (10) мы назовем задачу

$$\eta_{-\nu+1}^+(t) = \frac{1}{G(t)} \eta_{-\nu+1}^-(t), \quad (\eta_{-\nu+1}) - \Delta \geq 0. \quad (13)$$

Деля краевое условие на дифференциал $dZ^{-\nu} = (dZ^{\nu})^{-1}$ размерности $-\nu$, мы можем привести ее к виду

$$\phi^+(t)_1 = \frac{1}{G_1(t)} \phi^-(t) \quad (\psi) \geq 0 \quad (14)$$

для линейных дифференциалов.

Задачи (12) и (14), очевидно, сопряжены.

Из теоремы 2 вытекает

Теорема 5. Разность числа решений однородных сопряженных задач (10) и (13) равна $\kappa + (2\nu - 1)(p - 1) + \text{ord } \Delta$, где $\kappa = \text{ind}_T G$.

С помощью теоремы 3 доказывается

Теорема 6. Для разрешимости неоднородной задачи

$$\omega_{\nu}^+(t) = G(t) \omega_{\nu}^-(t) + g_{\nu}(t), \quad (\omega_{\nu}) + \Delta \geq 0 \quad (15)$$

необходимо и достаточно, чтобы

$$\int_{\Gamma} g_{\nu}(t) \gamma_{-\nu+1}^+(t) dt = 0, \quad (16)$$

где $\gamma_{-\nu+1}^+(t)$ — произвольное решение однородной задачи (13).

Используя метод работы (3), можно с помощью этих результатов исследовать задачу Римана — Гильберта. При этом, очевидно, из наших результатов следуют все результаты работы Коппельмена (4).

Автор выражает глубокую благодарность своему научному руководителю проф. Л. И. Волковыскому за чуткое и внимательное руководство.

Пермский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступило
1 II 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. Н. Векуа, Обобщенные аналитические функции, М., 1958. ² М. Шиффер, Д. К. Спенсер, Функционалы на конечных римановых поверхностях, М., 1957. ³ Ю. Л. Родин, ДАН, 129, № 6 (1959). ⁴ W. Коррелман, Comm. Pure and Appl. Math., 12, 13 (1959).

И. М. СОБОЛЬ

ТОЧНАЯ ОЦЕНКА ПОГРЕШНОСТИ МНОГОМЕРНЫХ КВАДРАТУРНЫХ ФОРМУЛ ДЛЯ ФУНКЦИЙ КЛАССА S_p

(Представлено академиком М. В. Келдышем 2 II 1960)

Введение. Погрешность произвольной квадратурной формулы

$$\delta(f) = \int_K f(P) dP - \sum_{i=1}^N C_i f(P_i)$$

представляет собой линейный функционал, который будем считать заданным на некотором линейном нормированном пространстве H функций, определенных на единичном d -мерном кубе K . Норма $\|\delta\|$ этого функционала зависит от узлов P_1, \dots, P_N и весов C_1, \dots, C_N . Вообще говоря, любая задача о выборе наилучшей (в каких-либо условиях) квадратурной формулы для всего класса H сводится к задаче о минимуме $\|\delta\|$ (при соответствующих условиях). Обзор результатов по экстремальным задачам теории квадратурных формул имеется в книге С. М. Никольского (2). Все эти результаты касаются лишь одномерного случая ($d=1$).

В настоящей работе изучаются формулы с равными весами $C_1 = \dots = C_N = 1/N$. Удалось вычислить норму погрешности (при любом d) для классов S_p функций многих переменных (4). Выяснен геометрический смысл зависимости нормы от узлов. Рассмотрен вопрос о наилучшем порядке сходимости квадратурных формул для классов S_p и вложенных в них классов H_α . Для класса S_1 решена двумерная экстремальная задача.

1. Основная теорема. Выберем произвольные точки P_1, \dots, P_N из K . Координаты P_i обозначим через x_{i1}, \dots, x_{id} . Введем функцию $\varphi_q(P_1, \dots, P_N)$, играющую в дальнейшем главную роль.

Определение*.

$$\varphi_q(P_1, \dots, P_N) = \sup_m \left\{ \sum_j \left| \sum_{i=1}^N \operatorname{sgn} [\chi_{k_1}(x_{i1}) \dots \chi_{k_d}(x_{id})] \right|^q \right\}^{\frac{1}{q}}. \quad (1)$$

Штрих указывает на то, что случай $m_1 = \dots = m_d = 0$ при взятии верхней грани исключается.

Оценим погрешность**

$$\delta_N(f) = \int_K f(P) dP - \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N f(P_i). \quad (2)$$

* Все обозначения, связанные с функциями Хаара $\chi_k(x)$, соответствуют статье (4). Для краткости вместо $(m_1, \dots, m_d), (j_1, \dots, j_d), (k_1, \dots, k_d)$ будем писать m, j, k .

** Правильнее было бы писать $\delta(f; P_1, \dots, P_N)$.

Теорема. Каковы бы ни были точки P_1, \dots, P_N из K , для класса функций S_p

$$\|\delta_N\| = \frac{\varphi_q(P_1, \dots, P_N)}{N}, \quad \frac{1}{p} + \frac{1}{q} = 1. \quad (3)$$

Схема доказательства. Во-первых, нужно установить, что

$$|\delta_N(f)| \leq \|f\|_p \varphi_q(P_1, \dots, P_N)/N. \quad (4)$$

Разложим $f(P)$ в равномерно сходящийся ряд Хаара

$$f(P) = \sum_m \sum_j c_{kj} \chi_{k_1}(x_1) \dots \chi_{k_d}(x_d)$$

и подставим этот ряд в (2). Поменяем порядки суммирования по i и по (m, j) . Оценим $|\delta_N(f)|$, применяя к сумме по j неравенство Гельдера. Получим неравенство

$$|\delta_N(f)| \leq \frac{1}{N} \sum_m' \prod_{s=1}^d 2^{\frac{\bar{m}_s-1}{2}} \left\{ \sum_j |c_{kj}|^p \right\}^{\frac{1}{p}} \left\{ \sum_{i=1}^N \left| \operatorname{sgn} [\chi_{k_1}(x_{i1}) \dots \chi_{k_d}(x_{id})] \right|^q \right\}^{\frac{1}{q}},$$

из которого следует (4).

Во-вторых, нужно построить функцию $g(P) \in S_p$, для которой неравенство (4) обращается в равенство. Фиксируем значение $\bar{m} = (\bar{m}_1, \dots, \bar{m}_d)$, при котором верхняя грань в формуле (1) достигается (существование такого \bar{m} следует из пункта 2с). Обозначим

$$A_{\bar{m}j} = \sum_{i=1}^N \operatorname{sgn} [\chi_{\bar{m}_1 j_1}(x_{i1}) \dots \chi_{\bar{m}_d j_d}(x_{id})].$$

Легко проверить, что требуемым свойством обладает функция

$$g(P) = \sum_j \operatorname{sgn} A_{\bar{m}j} |A_{\bar{m}j}|^{q-1} \chi_{\bar{m}_1 j_1}(x_1) \dots \chi_{\bar{m}_d j_d}(x_d).$$

2. Геометрическое определение $\varphi_q(P_1, \dots, P_N)$. Сетку P_1, \dots, P_N будем считать фиксированной. Каков бы ни был объем $V \subseteq K$, через $S_N(V)$ будем обозначать число точек сетки, лежащих в V .

а) Предположим, что все $m_s > 0$. Фиксировав систему индексов $m = (m_1, \dots, m_d)$, мы тем самым фиксируем разбиение K на параллелепипеды $\Pi_k \equiv \Pi_{k_1 \dots k_d} = l_{k_1} \times \dots \times l_{k_d}$, где $l_{k_s} = l_{m_s j_s}$. Сумма по $j = (j_1, \dots, j_d)$ — это сумма по всем параллелепипедам данного разбиения.

Перенесем начало координат в центр P' параллелепипеда Π_k . Новые координаты пусть будут ξ_s . Координатные плоскости $\xi_s = 0$ разбивают Π_k на 2^d параллелепипедов. Сумму (теоретико-множественную) тех параллелепипедов, в которых $\operatorname{sgn}(\xi_1 \dots \xi_d) = (-1)^d$, назовем положительной частью Π_k и будем обозначать через V_k^+ ; оставшиеся параллелепипеды составляют отрицательную часть V_k^- . Очевидно, объемы этих частей равны.

Если $P_i \in V_k^+$, то $\operatorname{sgn} [\chi_{k_1}(x_{i1}) \dots \chi_{k_d}(x_{id})] = (-1)^d \operatorname{sgn}(\xi_{i1} \dots \xi_{id}) = 1$. Если $P_i \in V_k^-$, то это выражение равно -1 , если же $P_i \notin \Pi_k$, то оно обращается в нуль. Следовательно,

$$\sum_{i=1}^N \operatorname{sgn} [\chi_{k_1}(x_{i1}) \dots \chi_{k_d}(x_{id})] = S_N(V_k^+) - S_N(V_k^-).$$

б) Назовем величину

$$\left\{ \sum_{j_1, \dots, j_d} \left| \sum_{i=1}^N \operatorname{sgn} [\chi_{k_1}(x_{i1}) \dots \chi_{k_d}(x_{id})] \right|^q \right\}^{\frac{1}{q}} \quad (5)$$

в случае, когда все $m_s > 0$, d -мерной неравномерностью точек P_1, \dots, P_N по разбиению (m_1, \dots, m_d) d -мерного куба K . Рассмотрим разбиение $(0, m_2, \dots, m_d)$, где все m_s , кроме первого, больше нуля. Легко видеть, что выражение (5) в этом случае равно:

$$\left\{ \sum_{j_2, \dots, j_d} \left| \sum_{i=1}^N \operatorname{sgn} [\chi_{k_2}(x_{i2}) \dots \chi_{k_d}(x_{id})] \right|^q \right\}^{\frac{1}{q}}$$

и представляет собой $(d-1)$ -мерную неравномерность проекций точек P_1, \dots, P_N на грань $x_1 = 0$ куба K по разбиению (m_2, \dots, m_d) этой $(d-1)$ -мерной грани.

Для того чтобы вычислить $\varphi_q(P_1, \dots, P_N)$, нужно найти наибольшую d -мерную неравномерность точек P_1, \dots, P_N в K , а также наибольшие s -мерные неравномерности проекций точек P_1, \dots, P_N на все s -мерные координатные «грани» куба K , $1 \leq s \leq d-1$. Функция $\varphi_q(P_1, \dots, P_N)$ равна наибольшей среди всех этих неравномерностей.

с) Нетрудно убедиться в том, что $\varphi_q(P_1, \dots, P_N)$ совпадает с функцией $\varphi_q(N)$, геометрически построенной в (1). Теорема пункта 1 обобщает и уточняет теорему 4,1 из (1).

Из геометрического определения легко выводятся некоторые свойства φ_q . Отметим, что верхняя грань в формуле (1) фактически берется лишь по конечному числу разбиений. Функция φ_q ограничена: при любых P_1, \dots, P_N из K

$$N^{1/q} \leq \varphi_q(P_1, \dots, P_N) \leq N. \quad (6)$$

3. О наилучших сетках для S_p . Чтобы выбрать наилучшую сетку при заданном числе узлов N , необходимо найти $\inf \varphi_q(P_1, \dots, P_N)$ по всевозможным сеткам P_1, \dots, P_N . Это удалось пока сделать только в двух частных случаях: а) при $d=1$, $\inf \varphi_q(P_1, \dots, P_N) = N^{1/q}$ (ср. (6)); в качестве экстремальной можно взять равномерную сетку; б) при $d=2$, $\inf \varphi_\infty(P_1, \dots, P_N) = 2$; следовательно, двумерные сетки, построенные в (1), для которых $\varphi_q = 2^{1/p} N^{1/q}$, являются экстремальными по отношению к классу S_1 .

Такие двумерные сетки можно строить по формулам

$$x_{ij} = y_{ji} = \frac{1}{n} (i + p_j), \quad 0 \leq i, j \leq n-1.$$

Здесь число узлов $N = 4^k$; $n = \sqrt{N}$; $\{p_j\}$ — бесконечная последовательность чисел $p_0 = 0$; $p_n = 1/2n$ при $n = 2^k$; $p_{n+i} = p_n + p_i$ при $1 \leq i \leq n-1$.*

4. О наилучшем порядке сходимости для S_p . Можно поставить более простую задачу: найти семейство сеток (содержащее сетки со сколь угодно большим числом узлов), обеспечивающее наилучший порядок убывания погрешности при $N \rightarrow \infty$. Согласно (6), наилучший порядок роста φ_q не может быть меньше, чем $N^{1/q}$. Сетки, для которых $\varphi_q \sim N^{1/q}$, построены лишь при $d=1$ и $d=2$. Сам факт существования их при $d \geq 3$ не доказан. Однако с помощью результатов работы (3) можно указать многомерные сетки (при любом d), для которых $\varphi_q \leq CN^{(1/q)+\varepsilon}$ и $\varepsilon > 0$ сколь угодно мало.

Заметим, что для исследования порядка сходимости достаточно изучить φ_∞ — простейшую среди всех φ_q . В самом деле, из (1) нетрудно

* *Примечание при корректуре.* Аналогичная сетка построена в работе Рота (5) без связи с задачей о вычислении интегралов.

вывести, что

$$\varphi_q(P_1, \dots, P_N) \leq N^{1/q} \varphi_\infty(P_1, \dots, P_N). \quad (7)$$

Потому из $\varphi_\infty \leq CN^\varepsilon$ следует, что $\varphi_q \leq CN^{(1/q)+\varepsilon}$ при всех q .

5. Оценка погрешности для функций класса H_α . В (4) определены классы функций H_α ($0 < \alpha \leq 1$), являющиеся аналогами одномерных классов $Lip \alpha$, и доказана теорема вложения: если $\alpha p > 1$, то $H_\alpha \subset S_p$.

Теорема. Каковы бы ни были точки P_1, \dots, P_N из K и функции $f(P)$ из H_α ,

$$|\delta_N(f)| \leq B \frac{\varphi_\infty(P_1, \dots, P_N) \ln^d N}{N^\alpha}, \quad (8)$$

где $B \rightarrow L(e/2^{\alpha+1}d \ln 2)^d$ при $N \rightarrow \infty$.

Схема доказательства. Из неравенств (4), (7) и оценки для $\|f\|_p$, приведенной в теореме вложения, получим оценку для $|\delta_N(f)|$, содержащую в качестве параметра p , причем $0 < 1/p < \alpha$. При больших N эта оценка имеет минимум при $1/p = \alpha - d \ln^{-1} N + O(\ln^{-2} N)$, который равен правой части (8).

Оценка (8) неточная. Однако есть пример, показывающий, что замкнуть $\ln^d N$ на $\ln^{d-1} N$ в (8) нельзя.

Из этой теоремы и п. 4 следует, что существуют квадратурные формулы, обеспечивающие для класса H_α порядок сходимости $1/N^{\alpha-\varepsilon}$. Нетрудно доказать, что порядок сходимости для класса H_α не может быть лучше, чем $1/N^\alpha$ (даже если пользоваться формулами с весами).

Считаю своим приятным долгом выразить благодарность А. Н. Тихонову за внимание к данной работе.

Поступило
26 I 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. М. Соболев, ДАН, 114, № 4, 706 (1957). ² С. М. Никольский, Квадратурные формулы, М., 1958. ³ Н. М. Коробов, ДАН, 124, № 6, 1207 (1959). ⁴ И. М. Соболев, ДАН, 132, № 4 (1960). ⁵ K. F. Roth, Mathematica, 1, № 2, 73 (1954).

Б. В. ШАБАТ

К ТЕОРИИ КВАЗИКОНФОРМНЫХ ОТОБРАЖЕНИЙ В ПРОСТРАНСТВЕ

(Представлено академиком М. А. Лаврентьевым 17 II 1960)

Здесь рассматриваются применения метода модулей, распространенного на пространство ⁽¹⁾. Этот метод приводит к простым доказательствам теорем М. А. Лаврентьева ⁽²⁾ и М. А. Крейнса ⁽³⁾ о квазиконформных отображениях в пространстве, а также к некоторому их усилению.

Под квазиконформным отображением пространственной области D здесь понимается гомеоморфное отображение $P_* = f(P)$ этой области, обладающее в каждой ее точке непрерывными частными производными и положительным якобианом J . В каждой точке $P \in D$ главная линейная часть f преобразует в сферы подобные и подобно расположенные эллипсоиды, которые мы будем называть характеристическими; отношения полуосей $p = a/c$ и $q = b/c$ ($a \geq b \geq c$) этих эллипсоидов будем называть характеристиками отображения в точке P . Квазиконформные отображения с характеристиками, ограниченными постоянной Q , называются Q -квазиконформными.

1°. Начнем с леммы, распространяющей на пространство известную лемму Греча — Тейхмюллера (см., например, ⁽⁴⁾).

Лемма. Среди всех семейств гладких гомеоморфных сфере поверхностей, лежащих в шаре $\overline{OP} < 1$ и охватывающих континуумы γ , которые содержат O и фиксированную точку $P_0 \neq O$, наибольший модуль имеет семейство поверхностей $\{S\}$, охватывающих прямолинейный отрезок OP_0 .

Пусть r, φ, z — цилиндрические координаты (начало координат O , ось z идет по OP_0); заметим прежде всего, что при подсчете модуля экстремального семейства $\{S\}$ можно ограничиться метриками вида $\rho = \rho(r, z)$. В самом деле, наряду с каждой допустимой $\rho(r, \varphi, z)$, метрики $\rho_\alpha(r, \varphi, z) = \rho(r, \varphi + \alpha, z)$ ($0 < \alpha < 2\pi$) также допустимы, ибо вместе с S семейство содержит и поверхности, получающиеся из S поворотами

относительно оси z . Но тогда и метрика $\rho_0(r, z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \left(\int_0^{2\pi} \rho_\alpha^2 d\alpha \right)^{1/2} =$

$= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \left(\int_0^{2\pi} \rho^2 d\varphi \right)^{1/2}$ также допустима, ибо $\int_S \rho_0^2 d\sigma = \frac{1}{2\pi} \int_S d\sigma \int_0^{2\pi} \rho_\alpha^2 d\alpha =$

$= \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\alpha \int_S \rho_\alpha^2 d\sigma \geq \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\alpha = 1$ для любой S . Но объем шара в

метрике ρ_0 в силу неравенства Гельдера $\int_V \rho_0^3 d\omega = \frac{1}{2\pi \sqrt{2\pi}} \int_V d\omega \left(\int_0^{2\pi} \rho_\alpha^2 d\alpha \right)^{3/2} \leq$

$\leq \frac{1}{2\pi} \int_V d\omega \int_0^{2\pi} \rho_\alpha^3 d\alpha = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\alpha \int_V \rho_\alpha^3 d\omega = \int_V \rho^3 d\omega$ не превышает объема этого шара в метрике ρ .

Нетрудно также заметить, что $M\{S\} = M\{\tilde{S}\}$, где $\{\tilde{S}\}$ — семейство всех гладких, гомеоморфных сфере поверхностей вращения вокруг оси z , охватывающих OP_0 .

Пусть теперь $\{\Sigma\}$ — семейство гладких, гомеоморфных сфере поверхностей, охватывающих континуум γ . Обозначим через $\tilde{\Sigma}$ поверхность, получающуюся из Σ следующим процессом симметризации: в каждой плоскости $z = z_0$ строится круг с центром на оси z , площадь которого πr_0^2 равна площади сечения этой плоскостью области, ограниченной Σ . $\tilde{\Sigma}$ образуется окружностями таких кругов. Семейство $\{\Sigma\}$ перейдет в семейство всех поверхностей вращения $\{\tilde{\Sigma}\}$, охватывающих континуум $\tilde{\gamma}$. Так как $\tilde{\gamma} \supset OP_0$, то, по теореме 4 из (1), $M\{\tilde{\Sigma}\} \leq M\{\tilde{S}\} = M\{S\}$.

Обозначим через $\{\Sigma_t\}$ произвольное однопараметрическое семейство поверхностей из $\{\Sigma\}$, просто покрывающее шар с выброшенным континуумом γ ; $\{\tilde{\Sigma}_t\}$ — семейство, полученное его симметризацией; оно просто покрывает шар с выброшенным $\tilde{\gamma}$. Пусть $\tilde{\rho}(r, z)$ — произвольная допустимая метрика для $\{\tilde{\Sigma}_t\}$; определим метрику ρ , положив ее равной $\tilde{\rho}(r_0, z_0)$ во всех точках сечения Σ_t плоскостью $z = z_0$. Метрика ρ допустима для $\{\Sigma_t\}$, ибо симметризация не увеличивает поверхностей, а так как симметризация не изменяет объемов, то $\int_{V \setminus \gamma} \rho^3 d\omega = \int_{V \setminus \tilde{\gamma}} \tilde{\rho}^3 d\omega$. Отсю-

да следует, что $M\{\Sigma_t\} \leq M\{\tilde{\Sigma}_t\} \leq M\{\tilde{\Sigma}\} \leq M\{S\}$, а из этого нетрудно вывести и неравенство $M\{\Sigma\} \leq M\{S\}$. Лемма доказана.

В силу инвариантности относительно вращения модуль экстремального семейства зависит лишь от $r = OP_0$; мы будем обозначать его через $v = v(r)$. Функция $v(r)$ — убывающая, $v(0) = \infty$, $v(1) = 0$. Используя принципы Греча из (1) и дополнительные конформные отображения шара в себя, можно получить для нее следующие оценки:

$$\frac{1}{2\sqrt{\pi}} \ln \frac{1}{r} < v(r) < \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \ln \frac{16}{r}. \quad (1)$$

2°. Следующая теорема распространяет на пространство известную теорему М. А. Лаврентьева о растяжении (3) в форме, которую ей придал Герш (6).

Теорема 1. Пусть $P_* = f(P)$, $f(O) = O$, — произвольное Q -квазиконформное отображение шара $\overline{OP} < 1$ на себя; для любой точки шара имеем

$$\frac{1}{Q} v(\overline{OP}) \leq v(\overline{OP}_*) \leq Q v(\overline{OP}). \quad (2)$$

Доказательство основано на лемме из 1° и теореме 1 из (1). Пользуясь монотонностью $v(r)$, можно переписать (2) в виде

$$v^{-1}\{Q v(\overline{OP})\} \leq \overline{OP}_* \leq v^{-1}\left\{\frac{1}{Q} v(\overline{OP})\right\}. \quad (3)$$

Следствие 1 (М. Рид (7)). Конформное отображение шара $\overline{OP} < 1$ на себя с нормировкой $f(O) = O$ сводится к повороту.

Получается из (3) при $Q = 1$.

Следствие 2. В условиях теоремы 1

$$\left(\frac{\overline{OP}}{16}\right)^Q \leq \overline{OP}_* \leq 16 (\overline{OP})^{1/Q}. \quad (4)$$

Эта оценка существенно уточняет оценку М. А. Крейнса (3); как показывает пример отображения $r_* = r^{1/Q}$, $\theta_* = \theta$, $\varphi_* = \varphi$ (r, φ, θ — полярные координаты), ее порядок точен.

Замечание. Если применить немного видоизмененный метод продолжения по симметрии ⁽⁵⁾, то оценку (4) можно распространить на произвольные точки P_1 и P_2 шара $\overline{OP} \leq 1$:

$$(\overline{P_1 P_2} / K)^Q \leq \overline{P_{1*} P_{2*}} \leq K (\overline{P_1 P_2})^{1/Q}, \quad (5)$$

где $K \leq 17 \cdot 32^Q$.

3°. Рассматриваемый метод приводит к простому доказательству одной теоремы М. А. Лаврентьева ⁽²⁾; распространение на пространство метода К. Андреян-Козаку ⁽⁸⁾ позволяет усилить результат. Пусть в D задано семейство $\{S\}$ гладких поверхностей такое, что через каждую точку $P \in D$ проходит одна и только одна S , и квазиконформное отображение $P_* = f(P)$. Через α_1, α_2 и α_3 обозначим углы, образованные нормалью к S в P с полуосями характеристического эллипсоида. Элемент площади S , высекаемый этим эллипсоидом, равен

$$d\sigma = \frac{\pi abc}{\sqrt{a^2 \cos^2 \alpha_1 + b^2 \cos^2 \alpha_2 + c^2 \cos^2 \alpha_3}}.$$

Пусть r — радиус шара, соответствующего эллипсоиду, тогда соответствующий элемент площади $d\sigma_* = \pi r^2$ и якобиан $J = r^3 / abc$, поэтому

$$\frac{d\sigma_*}{d\sigma} = J^{2/3} \left\{ \left(\frac{p^2}{q} \right)^{2/3} \cos^2 \alpha_1 + \left(\frac{q^2}{p} \right)^{2/3} \cos^2 \alpha_2 + \left(\frac{1}{pq} \right)^{2/3} \cos^2 \alpha_3 \right\}^{1/2} = J^{2/3} \{m(P)\}^{1/2}. \quad (6)$$

Пусть $\rho(P)$ — допустимая метрика для $\{S\}$; для соответствующего семейства $\{S_*\}$ положим $\rho_*(P_*) = J^{-1/3} \{m(P)\}^{-1/2} \rho(P)$. Так как по (6) $\rho_*^2 d\sigma_* = \rho^2 d\sigma$, то эта метрика допустима для $\{S_*\}$. Объем D_* в этой метрике

$$\int_{D_*} \rho_*^3 d\omega_* = \int_D \frac{\rho^3(P)}{m(P)} d\omega.$$

Предположим еще, что поверхности $S = S_t$ зависят от параметра t , $t_1 < t < t_2$, причем $d\omega = d\sigma_t dt$ ($d\sigma_t$ — элемент площади S_t), и обозначим $\bar{m}(t) = \max_{P \in S_t} m(P)$. Пользуясь неравенством Гельдера, найдем $\int_{D_*} \rho_*^3 d\omega_* \geq$

$$\geq \int_{t_1}^{t_2} \frac{dt}{m(t)} \int_{S_t} \rho^3 d\sigma_t \geq \int_{t_1}^{t_2} \frac{dt}{m(t)} \frac{1}{\sqrt{\sigma(t)}} \left(\int_{S_t} \rho^2 d\sigma_t \right)^{3/2}, \text{ где } \sigma(t) \text{ — площадь } S_t. \text{ Так как } \rho$$

допустима для $\{S_t\}$, то окончательно

$$\int_{D_*} \rho_*^3 d\omega_* \geq \int_{t_1}^{t_2} \frac{dt}{m(t) \sqrt{\sigma(t)}}. \quad (7)$$

На основании этих соображений доказывается

Теорема 2. Пусть $P_* = f(P)$ — квазиконформное отображение единичного шара с выколотым центром в себя, преобразующее единичную сферу на себя. Обозначим через α_i углы, образованные OP с полуосями характеристического эллипсоида и $m(r) = \max_{\overline{OP}=r} m(P)$, $0 < r < 1$. Если

$$\int_0^1 \frac{dr}{rm(r)} = \infty, \quad (8)$$

то существует $\lim_{P \rightarrow O} f(P)$.

В самом деле, пусть множество предельных значений $f(P)$ в точке O — континуум γ , отличный от точки; подвергая шар дополнительному конформному отображению, можно добиться того, чтобы γ содержал O .

По лемме из 1⁰ модуль семейства поверхностей, охватывающих γ , конечен. С другой стороны, для любой допустимой метрики ρ_* , согласно (7)

$$\int_{D_*} \rho_*^3 d\omega_* \geq \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \int_0^1 \frac{dr}{rm(r)} = \infty.$$

Замечание. Пусть $p(r) = \max_{\overline{OP}=r} p(P)$; очевидно, $m(r) \leq p(r)$, и условие (8) выполняется, если $\int_0^1 \frac{dr}{rp(r)} = \infty$. Это условие заведомо выпол-

няется для Q -квазиконформных отображений.

4⁰. Следующие две теоремы являются частными случаями теоремы М. А. Лаврентьева (2).

Теорема 3. Не существует Q -квазиконформного отображения полу-пространства $z > 0$ с выброшенным отрезком $l = \{x = y = 0, 0 < z \leq H\}$ на полупространство $z_* > 0$ (x, y, z — декартовы координаты).

Если l преобразуется в точку, пусть O , т. е. существует $\lim f(P) = O$ при $P \rightarrow l$, то мы рассмотрим цилиндр радиуса R и высоты H , имеющих l своей осью, и покроем его полусферой того же радиуса с центром в верхнем конце l . Пусть $\{S\}$ — семейство всех quadriруемых поверхностей, лежащих внутри этой поверхности и охватывающих l , границы которых лежат на нижнем основании цилиндра; пусть S_1 и S_2 — части этих поверхностей, лежащие соответственно в цилиндре и полусфере. По теореме 5 и формулам (10) и (13) из (1) модули этих семейств связаны соотношением $\frac{1}{M^2\{S\}} \geq \frac{1}{M^2\{S_1\}} + \frac{1}{M^2\{S_2\}} = \frac{\pi H}{2R}$ и, следовательно, $M\{S\}$ конечен. В то же время для соответствующего семейства $M\{S_*\} = \infty$, противоречие исключает этот случай.

Если l не преобразуется в точку, то множество неопределенности для l , т. е. совокупность всех предельных значений $f(P)$ по всевозможным последовательностям, стремящимся к точкам из l , представляет собой континуум, отличный от точки и лежащий в плоскости $z_* = 0$. Из топологических соображений ясно, что если для какой-либо точки $P_0 \in l$ множество неопределенности вырождается в точку P_* , то и для всего отрезка от P_0 до верхнего конца l такое множество совпадает с P_* . Поэтому в рассматриваемом случае существует отрезок $OP_0 \subset l$, для всех точек которого множество неопределенности представляет собой континуум, отличный от точки. Рассмотрим цилиндр радиуса R высоты $h = OP_0$ с выброшенной осью OP_0 и в нем семейство всех замкнутых спрямляемых кривых, охватывающих ось. По формуле (12) из (1) модуль этого семейства бесконечен, но ему соответствует семейство кривых, длины которых ограничены снизу положительной постоянной, имеющее поэтому конечный модуль. Теорема доказана.

Аналогичными методами доказывается

Теорема 4. Не существует Q -квазиконформного отображения полу-пространства $z > 0$ с выброшенным куском плоскости $\Pi = \{x = 0, -R \leq y \leq R, 0 < z \leq H\}$ на полупространство $z_* > 0$.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
18 I 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. В. Ш а б а т, ДАН, 130, № 6 (1960). ² М. А. Лаврентьев, ДАН, 20, № 4, 241 (1938). ³ М. А. Крейнсес, Матем. сборн., 9, 3, 713 (1941). ⁴ Л. И. Волковыский, Квазиконформные отображения, Львов, 1954. ⁵ М. А. Лаврентьев, Матем. сборн., 42, 407 (1935). ⁶ J. Hersch, Comm. Math. Helv., 30, № 1 (1956). ⁷ M. R e a d e, Mich. Math. J., 4, № 1, 64 (1957). ⁸ К. Андреян-Козаку, ДАН, 126, № 2 (1959).

КИБЕРНЕТИКА И ТЕОРИЯ РЕГУЛИРОВАНИЯ

Т. М. НИКОЛАЕВА

**О СТРОЕНИИ АЛГОРИТМА НЕЗАВИСИМОГО
ГРАММАТИЧЕСКОГО АНАЛИЗА РУССКОГО ЯЗЫКА**

(Представлено академиком С. А. Лебедевым 19 VI 1959)

1. При машинном переводе анализируемый текст может соотноситься либо непосредственно с переводящим текстом на другом языке, либо с некоторой грамматической системой отношений.

Первоначальные опыты машинного перевода шли по первому пути, в настоящее же время большинство исследований ведется путем соотнесения текста с какой-либо системой отношений. Такая система отношений может быть либо универсальной грамматикой, либо грамматикой переводящего языка, либо грамматикой анализируемого языка.

Подход к построению алгоритма анализа, излагаемый в настоящем сообщении, основан на последнем принципе. Это означает, что признаки, вырабатываемые при анализе, указывают на отношение единиц текста к грамматической системе отношений анализируемого языка (в данном случае — русского).

2. Целесообразно разграничивать принцип построения алгоритмов анализа и принципы описания грамматической системы отношений. Алгоритм анализа должен иметь целью не описание грамматической системы, а определение того, как соотносятся с этой системой единицы анализируемого текста. Естественно, что при составлении такого алгоритма желательно найти наиболее краткий и рациональный путь к решению этой задачи. Этот кратчайший путь не обязательно будет соответствовать обычной последовательности разделов грамматического описания языка.

3. Каждый элемент текста (слово или сочетание слов) должен получить определенное количество признаков. К описываемому алгоритму независимого грамматического анализа русского языка, разработанного в Институте точной механики и вычислительной техники АН СССР, прилагается список всех этих признаков. Основной проблемой рационального построения алгоритма является такое расположение его частей, при котором соблюдена правильная последовательность выявления признаков. Это означает, что если какой-нибудь признак может быть с достоверностью выведен для определенной единицы текста на основании уже имеющихся данных, то это и должно быть сделано тотчас же по получении этих данных. Следовательно, определение такого признака не откладывается до того этапа, когда все элементы текста, принадлежащие к этому классу, могут получить соответствующие признаки. Например, признаки падежа и числа для формы «брат» можно получить в самой первой части алгоритма (при нахождении слова в словаре), тогда как для формы «книги» эти признаки могут быть определены на гораздо более позднем этапе (после того, как будет произведено синтаксическое членение предложения).

4. Такой подход сведет к минимуму количество случаев, когда какой-нибудь форме приписывается условный признак, который в процессе дальнейшего анализа может быть заменен другим. Приписывание таких условных признаков представляется нецелесообразным не только потому, что увеличивает число команд, выполняемых машиной, но и потому, что оно требует повторного обращения к тем же элементам текста.

В данном алгоритме, однако, не удалось полностью избежать такого рода условных признаков. К ним относится, в частности, признак ФС, вырабатываемый на начальном этапе для форм типа «дом», у которых при-

знак падежа может быть выработан на более поздних этапах. Ввести именно этот условный признак оказалось необходимым, потому что содержащееся в этом признаке указание на потенциальную возможность того, что форма с этим признаком является именительным падежом, может явиться достаточным для разбиения сложного предложения на простые.

5. Место конкретных правил в общей системе алгоритма определяется тем, что одни признаки могут быть выведены из совокупности других. Например, для определения того, к какой части речи относятся формы типа «хорошо», которые могут быть наречием, краткой формой прилагательного и особой предикативной формой (в конструкции типа «мне хорошо»), нужно знать, есть ли в предложении глагольная форма сказуемого, а также формы, которые могут выступать только в функции подлежащего. Поэтому схема «глагол» должна быть расположена до работы групп правил, различающих формы типа «хорошо».

6. Прежде всего должны быть выделены те достоверные признаки, которые могут понадобиться для того, чтобы вывести столь же достоверные признаки других элементов текста. Этим объясняется, в частности, то, что в данном алгоритме сначала определяются достоверные признаки существительных в форме именительного падежа, а также признаки глагольного и любого другого сказуемого, так как это необходимо для членения предложения и разграничения различных видов омонимии. Легко определяемые признаки ряда косвенных падежей с неомонимичными флексиями не представлялось целесообразным помещать в начале работы правил алгоритма, так как они не нужны для определения признаков других элементов текста.

7. Весь алгоритм анализа делится на две части, разделенные схемой «членение предложения». В первой части работа идет с отдельными формами слова без какого-то бы ни было обращения к окружающим словам; во второй части работа по определению требуемых признаков идет с использованием информации о других словах в предложении, для чего и оказалось необходимым расчленить предложение, очистив его от разного вида вводных конструкций. Поэтому элементы, относящиеся к одной и той же части речи, анализируются в различных частях алгоритма: так, неизменяемые существительные и омонимичные формы падежей — во второй части. По тому же принципу схема «прилагательное, ч. 2», где анализируются синтаксические отношения прилагательных, расположена между двумя схемами «существительное, ч. 2» и «существительное, ч. 3», так как для определения связей прилагательного необходимо иметь сведения о признаках существительного, прилагательные же, получившие в этой схеме признаки «существительное», переходят на следующий этап в схему «существительное, ч. 3», где анализируются такие существительные.

8. Конечной целью анализа является определение синтаксических отношений, которые могут быть общими с переводящим языком и поэтому вызывают алгоритм анализа с правилами синтеза. Синтаксические признаки должны получить все значащие части речи. Они получают на разных этапах работы алгоритма. Первый этап работы алгоритма состоит в поисках в предложении любого вида сказуемого, второй — в поисках подлежащего. Третьим этапом является определение синтаксических связей внутри того предложения, четвертым — определение синтаксических связей внутри сложного предложения. Все эти четыре этапа вытекают один из другого. В соответствии с этим все элементы текста, не получившие синтаксических признаков ранее, направляются в предпоследнюю схему «анализ синтаксических отношений, ч. 1», где получают необходимые признаки. Последней частью алгоритма является схема «анализ синтаксических отношений, ч. 2», где определяются синтаксические связи не для отдельных слов, а для целых конструкций и оборотов, которые соотносятся с определенными частями главного предложения или с этим предложением в целом.

Поступило
8 VI 1959

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Л. А. ХАЛФИН

**О СВЯЗИ МЕЖДУ ЗАКОНОМ РАСПАДА И МОМЕНТОМ
ПЕРВОГО ПОРЯДКА ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ**

(Представлено академиком В. А. Фоком 7 III 1960)

1. В известной работе ⁽¹⁾ была получена основная в квантовой теории распада теорема Фока — Крылова * о связи между законом распада $L(t)$ и энергетическим распределением $\tilde{\omega}(E)$ физической системы:

$$p_1(t) \equiv M_1(t) e^{iN_1(t)} = \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\omega}(E) e^{iEt} dE, \quad (1)$$

где $L(t) = M_1^2(t)$ **. Из этой теоремы следует, в частности, что закон распада полностью и однозначно определяется энергетическим распределением распадающейся физической системы.

В предыдущих наших работах ⁽²⁻⁶⁾ на основании явного использования принципа спектральности (полуфинитность $\tilde{\omega}(E)$) была поставлена и подробно исследована обратная задача о восстановлении энергетического распределения $\tilde{\omega}(E)$ по закону распада $L(t)$:

$$\tilde{\omega}(E) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} M_1(t) \exp \{-iEt + iN_1(t)\} dt. \quad (2)$$

Эта задача сводится, очевидно, к определению фазы $N_1(t)$ основной функции $p_1(t)$ *** по ее модулю $M_1(t)$, связанному с экспериментально определяемым законом распада $L(t) = M_1^2(t)$ ⁽²⁻⁶⁾. Для этого использовались дисперсионные соотношения ⁽²⁻⁶⁾, следующие из аналитичности в верхней полуплоскости $\text{Im } t > 0$. При этом была выделена неоднозначность в решении обратной задачи, связанная с возможными нулями $p_1(t)$ в верхней полуплоскости $\text{Im } t > 0$ ⁽²⁻⁶⁾. Были получены общие результаты относительно возможного расположения нулей $p_1(t)$, в частности, доказана принадлежность $p_1(t)$ к классу A ⁽⁴⁻⁶⁾, а также выделены такие классы энергетических распределений $\tilde{\omega}(E)$, задача восстановления которых по экспериментально определяемому закону распада $L(t)$ единственна ⁽⁴⁻⁶⁾.

Ниже получены новые результаты в этом направлении, представляющие интерес в связи с предложением Мэтьюза и Салама ⁽¹⁰⁾ характеризовать нестабильные частицы моментами энергетических распределений.

2. Полученное ниже уточнение задачи о связи закона распада $L(t)$ с энергетическим распределением $\tilde{\omega}(E)$ физической системы касается достаточно быстро убывающих при $E \rightarrow \infty$ энергетических распределений

* В самое последнее время этот результат был повторен в работах М. Леви ⁽⁷⁾, И. Мэтьюза и А. Салама ⁽⁸⁾ и И. Петцольда ⁽⁹⁾.

** Нам удобнее рассматривать $p_1(t)$ ⁽²⁻⁶⁾, а не $p(t)$, введенную в ⁽¹⁾; они связаны соотношением $p_1(t) \equiv p(-t)$; мы полагаем также $\hbar = 1$.

*** В терминах теории вероятностей $p_1(t)$ является характеристической функцией.

$\tilde{\omega}(E)$, а именно тех, у которых существует конечный момент первого порядка. Сформулируем полученный результат в виде теоремы.

Теорема. Закон распада $L(t)$ физической системы, энергетическое распределение которой

$$\tilde{\omega}(E) = \begin{cases} \omega(E) \geq 0, & E \geq 0, \\ 0, & E < 0, \end{cases} \quad (3)$$

имеет конечный момент первого порядка $\tilde{\omega}^{(1)}$

$$0 < \tilde{\omega}^{(1)} \equiv \int_{-\infty}^{\infty} E \tilde{\omega}(E) dE < \infty, \quad (4)$$

с необходимостью должен удовлетворять соотношению

$$0 \leq \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} \frac{\ln L(t)}{t^2} dt + \frac{1}{2} \tilde{\omega}^{(1)} = \sum_k \frac{\operatorname{Im} t_k}{|t_k|^2}, \quad (5)$$

где суммирование по k есть суммирование по всем возможным (изолированным) нулям t_k основной функции $p_1(t)$ в верхней полуплоскости $\operatorname{Im} t_k > 0$.

Не останавливаясь здесь на доказательстве этой теоремы*, подчеркнем, что оно существенно опирается на следующие результаты: а) принадлежность $p_1(t)$ на основании теоремы Бохнера — Хинчина⁽¹¹⁾ к положительно-определенным функциям; б) теорему Карлемана⁽¹²⁾ и в) необходимое условие, накладываемое на модуль характеристической функции $p_1(t)$ (а, следовательно, и на вероятность распада $L(t)$)^{(2-6)**}

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{|\ln |p_1(t)||}{1+t^2} dt = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{|\ln L(t)|}{1+t^2} dt < \infty, \quad (6)$$

следующее из теоремы Пэйли — Винера⁽¹³⁾ на основании принципа спектральности (3).

Полученная выше теорема представляет собой типичный результат теории целых функций, дающий связь между числом нулей, поведением модуля аналитической функции на бесконечности $t \rightarrow \infty$ и (что для нас здесь существенно) в нуле $t \sim 0$.

3. Рассмотрим основные следствия сформулированной выше теоремы представляющие физический интерес. Из (5) очевидно, что

$$\left| \int_0^{\infty} \frac{\ln L(t)}{t^2} dt \right| < \infty. \quad (7)$$

На основании же положительной определенности $p_1(t)$ получаем следующее неравенство, имеющее очевидный физический смысл:

$$M_1(t) \leq M_1(0) = 1. \quad (8)$$

Тогда (7) эквивалентно

$$\int_0^{\infty} \frac{|\ln L(t)|}{t^2} dt < \infty. \quad (9)$$

* В⁽¹⁰⁾ используется распределение масс $\rho(x^2)$, очевидным образом связанное с энергетическим распределением.

** В предыдущих работах⁽²⁻⁶⁾ это необходимое условие было названо критерием физической осуществимости в квантовой теории распада.

Очевидно, что полученный результат (9) включает в себя ранее полученное необходимое условие (6), накладываемое на вероятность распада $(^{2-6})$, поэтому можно (9) считать его естественным обобщением для распадающихся физических систем, энергетическое распределение которых имеет конечный момент первого порядка. Заметим, что ранее $(^{4-6})$ ограничение (9) было получено как необходимое условие finитности (для finитных $\tilde{\omega}(E)$) момент первого порядка наверное существует) энергетического распределения $\tilde{\omega}(E)$ *. Из полученного выше следует, что ограничение (9), как необходимое условие finитности, является слишком широким.

Сходимость интеграла (9) на верхнем пределе автоматически обеспечивается выполнением необходимого условия (6) в квантовой теории распада $(^{2-6})$. Сходимость же его на нижнем пределе приводит к новому физическому следствию, а именно, к ограничению быстроты изменения закона распада физической системы (в частности, он не может быть экспоненциальным) в начале распада $t \sim 0$. Интересно в связи с этим отметить, что из принципа спектральности (3) (полуфинитность $\tilde{\omega}(E)$) на основании необходимого условия (6), накладываемого на модуль характеристической функции $p_1(t)$ (а следовательно, и на вероятность распада $L(t)$), следует, что закон распада не может быть очень быстрым в конце распада $t \rightarrow \infty$, а именно, он должен быть медленнее экспоненциального $(^{2-6})$ **.

4. Из (5) с применением (8) вытекает неравенство

$$\infty > \tilde{\omega}^{(1)} \geq -\frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\ln L(t)}{t^2} dt > 0, \quad (10)$$

которое дает нижнюю границу для моментов первого порядка энергетических распределений (а следовательно, и для «эффективных» масс нестабильных частиц***), соответствующих заданному закону распада $L(t) = M_1^2(t)$. Из (5) же следует, что минимальное значение $\tilde{\omega}_{\min}^{(1)}$, соответствующее данному закону распада $L(t)$, определяется выражением

$$\tilde{\omega}_{\min}^{(1)} = -\frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\ln L(t)}{t^2} dt. \quad (11)$$

Как уже отмечалось, задача восстановления энергетического распределения $\tilde{\omega}(E)$ по заданному закону распада $L(t)$, вообще говоря, является неоднозначной $(^{2-6})$, причем неоднозначность обусловлена возможными нулями $p_1(t)$ в верхней полуплоскости $\text{Im } t > 0$. На основании полученного выше результата (5) нетрудно получить выражение для моментов первого порядка энергетических распределений $\tilde{\omega}(E)$, соответствующих одному и тому же закону распада $L(t)$. Если обозначить через $\tilde{\omega}_K^{(1)}$ момент первого порядка, соответствующий закону распада $L(t)$ и наличию у $p_1(t)$ K нулей в верхней полуплоскости, а через $\tilde{\omega}_0^{(1)}$ — момент первого порядка, соответствующий тому же закону распада $L(t)$ и отсутствию нулей у $p_1(t)$, то из (5) получаем, очевидно:

$$0 < \tilde{\omega}_K^{(1)} = \tilde{\omega}_0^{(1)} + \sum_{k=1}^K \frac{2 \text{Im } t_k}{|t_k|^2} < \infty, \quad (12)$$

* Финитным энергетическим распределением, вероятно, описываются сильно взаимодействующие нестабильные частицы (например, π -мезон), распадающиеся посредством слабого взаимодействия $(^{6,8})$.

** Этот результат был недавно повторен в работах $(^{7,8,14,15})$.

*** У нестабильных частиц нет определенного значения массы (в отличие от стабильных), и можно говорить лишь об «эффективной» массе.

т. е. наличие комплексных нулей у $p_1(t)$ увеличивает момент первого порядка энергетического распределения. Этот результат представляет интерес в связи с указанным ранее предложением Мэтьюза и Салама⁽¹⁰⁾ определять массу нестабильной частицы через момент первого порядка энергетического распределения.

Из полученного выше результата следует, что условие отсутствия комплексных нулей у $p_1(t)$ в верхней полуплоскости $\text{Im } t > 0$ (не имеющее непосредственного физического смысла) эквивалентно требованию минимального значения момента первого порядка, соответствующего данному закону распада $L(t)$ энергетического распределения $\tilde{\omega}(E)$, требованию, имеющему непосредственный физический смысл.

5. На основании сформулированной выше теоремы (5) нетрудно показать, что задача восстановления энергетического распределения $\tilde{\omega}(E)$ в классе энергетических распределений, имеющих конечный момент первого порядка:

$$\tilde{\omega}^{(1)} = -\frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\ln L(t)}{t^2} dt, \quad (13)$$

по заданному закону распада $L(t)$ единственна. При этом получается следующее выражение для искомого энергетического распределения:

$$\tilde{\omega}(E) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} V \overline{L(t)} \exp \left\{ -iEt - i \frac{t}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\ln L(t') - \ln L(t)}{t'^2 - t^2} dt' \right\} dt. \quad (14)$$

Действительно, из (13) на основании полученной выше теоремы (5) следует, что энергетические распределения, соответствующие заданному закону распада, таковы, что основная функция $p_1(t)$ не имеет нулей в верхней полуплоскости $\text{Im } t > 0$. А тогда, на основании аналитичности $p_1(t)$, из дисперсионных соотношений⁽²⁻⁶⁾ следует, что $p_1(t)$ однозначно определено модулем $M_1(t)$, т. е. заданным законом распада $L(t) = M_1^2(t)$, ибо

$$N_1(t) = \frac{t}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\ln L(t') - \ln L(t)}{t'^2 - t^2} dt', \quad (15)$$

а тогда, на основании (2), $\tilde{\omega}(E)$ однозначно определено выражением (14), что и требовалось доказать.

В заключение приношу благодарность акад. В. А. Фоку за внимание, обсуждение работы и ценные замечания и проф. Г. И. Петрашень за постоянное внимание и помощь в работе.

Поступило
2 III 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. С. Крылов, В. А. Фок, ЖЭТФ, **17**, 93 (1947). ² Л. А. Халфин, ДАН, **115**, 277 (1957). ³ Л. А. Халфин, ЖЭТФ, **33**, 1371 (1957). ⁴ Л. А. Халфин, Доклад на IV Всесоюз. конф. по теории функций комплексн. перемен., М., 1958 (в печати). ⁵ Л. А. Халфин, Доклад на X Всесоюз. совещ. по ядерн. спектроскопии, Харьков, 1959. ⁶ Л. А. Халфин, Квантовая теория распада физических систем. Диссертация. ⁷ М. Lévy, Nuovo Cim., **14**, 612 (1959). ⁸ P. T. Matthews Abdus Salam, Phys. Rev., **115**, 1079 (1959). ⁹ J. Petzold, Zs. f. Phys., **157**, 122 (1959). ¹⁰ P. T. Matthews, Abdus Salam, Phys. Rev., **112**, 283 (1958). ¹¹ Б. В. Гнеденко, Курс теории вероятностей, 1950. ¹² Б. Я. Левин, Распределение корней целых функций, 1956. ¹³ R. E. A. Paley, W. Wiener, Am. Math. Coll. Soc., № 4 (1934). ¹⁴ Ю. Швингер, Доклад на Международн. конф. по физ. высок. энергий, Киев, 1959. ¹⁵ G. Köhler, Zs. f. Phys., **152**, 546 (1958).

Д. Н. ЗУБАРЕВ

К ТЕОРИИ СВЕРХПРОВОДИМОСТИ

(Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 18 XII 1959)

Метод двухвременных температурных функций Грина (запаздывающих и опережающих) весьма удобен для рассмотрения различных задач статистической физики (1-3). Мы применим его к задаче о термодинамике сверхпроводящего состояния на основе гамильтониана Фрелиха. Мы будем пользоваться функциями Грина типа

$$\begin{aligned} \langle\langle A(t); B(t') \rangle\rangle_r &= -i\theta(t-t') \langle[A(t), B(t')]\rangle, \\ \langle\langle A(t); B(t') \rangle\rangle_a &= i\theta(t'-t) \langle[A(t), B(t')]\rangle, \end{aligned} \quad \theta(t) = \begin{cases} 1, & t > 0, \\ 0, & t < 0, \end{cases} \quad (1)$$

где $\langle \dots \rangle$ означает усреднение по большому каноническому ансамблю; $A, B] = AB + BA$. Индексы r, a далее будем опускать, так как фурье-компоненты функций Грина (1) можно аналитически продолжить в область комплексной энергии и рассматривать как единую аналитическую функцию с разрезом вдоль действительной оси (1, 3).

Для функций Грина имеем цепочку уравнений:

$$\begin{aligned} i \frac{d}{dt} \langle\langle a_{k\sigma}(t); a_{k\sigma}^+(t') \rangle\rangle &= \delta(t-t') + T_k \langle\langle a_{k\sigma}; a_{k\sigma}^+ \rangle\rangle + \\ &+ \sum_q A_q \langle\langle a_{k-q, \sigma} b_q; a_{k\sigma}^+ \rangle\rangle + \sum_q A_q \langle\langle a_{k-q, \sigma} b_{-q}^+; a_{k\sigma}^+ \rangle\rangle; \end{aligned} \quad (2a)$$

$$\begin{aligned} i \frac{d}{dt} \langle\langle a_{k-q, \sigma}(t) b_q(t); a_{k\sigma}^+(t') \rangle\rangle &= (T_{k-q} + \omega_q) \langle\langle a_{k-q, \sigma} b_q; a_{k\sigma}^+ \rangle\rangle + \\ &+ \sum_{q_1} A_{q_1} \langle\langle a_{k-q-q_1, \sigma} (b_{q_1} + b_{-q_1}^+) b_q; a_{k\sigma}^+ \rangle\rangle + \sum_{k_1 \sigma_1} A_q \langle\langle a_{k-q, \sigma} a_{k_1-q, \sigma_1}^+ a_{k_1 \sigma_1}; a_{k\sigma}^+ \rangle\rangle; \end{aligned} \quad (2б)$$

$$\begin{aligned} i \frac{d}{dt} \langle\langle a_{k-q, \sigma}(t) b_{-q}^+(t); a_{k\sigma}^+(t') \rangle\rangle &= (T_{k-q} - \omega_q) \langle\langle a_{k-q, \sigma} b_{-q}^+; a_{k\sigma}^+ \rangle\rangle + \\ &+ \sum_{q_1} A_{q_1} \langle\langle a_{k-q-q_1, \sigma} (b_{q_1} + b_{-q_1}^+) b_{-q}^+; a_{k\sigma}^+ \rangle\rangle - \sum_{k_1 \sigma_1} A_q \langle\langle a_{k-q, \sigma} a_{k_1-q, \sigma_1}^+ a_{k_1 \sigma_1}; a_{k\sigma}^+ \rangle\rangle \end{aligned} \quad (2в)$$

аргументы t, t' в правой части уравнений опущены), где $A_q = (\omega_q/2V)^{1/2}g$; g — константа связи с фоновым полем; $T_k = k^2/2m - \mu$; μ — химический потенциал.

Система (2а) — (2в) содержит кроме исходных функций Грина также функции Грина более высокого порядка, содержащие четыре оператора. Мы расцепим последние, спаривая операторы, относящиеся к одному моменту времени (ср. (2, 3)):

$$\begin{aligned} \langle\langle a_{k-q-q_1, \sigma_1} (b_{q_1} + b_{-q_1}^+) b_q; a_{k\sigma}^+ \rangle\rangle &= v_q \langle\langle a_{k\sigma}; a_{k\sigma}^+ \rangle\rangle \delta_{q+q_1}, \\ \langle\langle a_{k-q-q_1, \sigma} (b_{q_1} + b_{-q_1}^+) b_{-q}^+; a_{k\sigma}^+ \rangle\rangle &= (1 + v_q) \langle\langle a_{k\sigma}; a_{k\sigma}^+ \rangle\rangle \delta_{q+q_1}, \\ \langle\langle a_{k-q, \sigma} a_{k_1-q, \sigma_1}^+ a_{k_1 \sigma_1}; a_{k\sigma}^+ \rangle\rangle &= (1 - n_{k-q}) \langle\langle a_{k\sigma}; a_{k\sigma}^+ \rangle\rangle \delta_{k-k_1}^{\sigma-\sigma_1} - \\ &- \langle\langle a_{k-q, \sigma} a_{-k+q, -\sigma} \rangle\rangle \langle\langle a_{k-k_1, -\sigma}^+ a_{k\sigma}^+ \rangle\rangle \delta_{k+k_1}^{\sigma+\sigma_1}, \\ v_q &= \langle b_q^+ b_q \rangle, \quad n_k = \langle a_{k\sigma}^+ a_{k\sigma} \rangle. \end{aligned} \quad (3)$$

Мы учитываем также спаривания операторов $a_{k\sigma}$ и $a_{-k, -\sigma}$, имея в виду, в соответствии с методом $u-v$ -преобразования⁽⁴⁾, что в исходный гамильтониан добавлен асимптотически малый член, не сохраняющий число частиц, который в окончательных результатах мы прострем к нулю (ср. третью формулу в (3) с расщеплением причинных функций Грина в работе⁽⁵⁾). Для фурье-компонент функций Грина получим:

$$\begin{aligned}
 (E - T_k) \langle \langle a_{k\sigma} | a_{k\sigma}^+ \rangle \rangle &= \frac{1}{2\pi} + \sum_q A_q \langle \langle a_{k-q, \sigma} b_q | a_{k\sigma}^+ \rangle \rangle + \sum_q A_q \langle \langle a_{k-q, \sigma} b_{-q}^+ | a_{k\sigma}^+ \rangle \rangle \\
 \langle \langle a_{k-q, \sigma} b_q | a_{k\sigma}^+ \rangle \rangle &= \frac{A_q}{E - T_{k-q} - \omega_q} \{ (\nu_q + 1 - n_{k-q}) \langle \langle a_{k\sigma} | a_{k\sigma}^+ \rangle \rangle - \\
 &\quad - \langle a_{k-q, \sigma} a_{-k+q, -\sigma} \rangle \langle \langle a_{-k, -\sigma}^+ | a_{k\sigma}^+ \rangle \rangle \}, \\
 \langle \langle a_{k-q, \sigma} b_{-q}^+ | a_{k\sigma}^+ \rangle \rangle &= \frac{A_q}{E - T_{k-q} + \omega_q} \{ (\nu_q + n_{k-q}) \langle \langle a_{k\sigma} | a_{k\sigma}^+ \rangle \rangle + \\
 &\quad + \langle a_{k-q, \sigma} a_{-k+q, -\sigma} \rangle \langle \langle a_{-k, -\sigma}^+ | a_{k\sigma}^+ \rangle \rangle \}; \\
 (E + T_k) \langle \langle a_{-k, -\sigma}^+ | a_{k\sigma}^+ \rangle \rangle &= - \sum_q A_q \langle \langle a_{-k+q, -\sigma} b_q | a_{k\sigma}^+ \rangle \rangle - \\
 &\quad - \sum_q A_q \langle \langle a_{-k+q, -\sigma} b_{-q}^+ | a_{k\sigma}^+ \rangle \rangle, \\
 \langle \langle a_{-k+q, -\sigma} b_q | a_{k\sigma}^+ \rangle \rangle &= \frac{-A_q}{E + T_{k-q} - \omega_q} \{ (\nu_q + n_{k-q}) \langle \langle a_{-k, -\sigma}^+ | a_{k\sigma}^+ \rangle \rangle - \\
 &\quad - \langle a_{-k+q, -\sigma} a_{k-q, \sigma} \rangle \langle \langle a_{k\sigma} | a_{k\sigma}^+ \rangle \rangle \}, \\
 \langle \langle a_{-k+q, -\sigma} b_{-q}^+ | a_{k\sigma}^+ \rangle \rangle &= \frac{-A_q}{E + T_{k-q} + \omega_q} \{ (1 + \nu_q - n_{k-q}) \langle \langle a_{-k, -\sigma}^+ | a_{k\sigma}^+ \rangle \rangle + \\
 &\quad + \langle a_{-k+q, -\sigma} a_{k-q, \sigma} \rangle \langle \langle a_{k\sigma} | a_{k\sigma}^+ \rangle \rangle \}.
 \end{aligned}
 \tag{4}$$

Исключая из уравнений (4), (5) функции Грина, содержащие бозе-операторы, получим для функций Грина

$$G_k(E) = \langle \langle a_{k\sigma} | a_{k\sigma}^+ \rangle \rangle, \quad \Gamma_{k\sigma}(E) = \langle \langle a_{-k, -\sigma}^+ | a_{k\sigma}^+ \rangle \rangle \tag{6}$$

систему уравнений

$$\begin{aligned}
 \{E - T_k - \mathfrak{M}_k(E)\} G_k(E) + \mathfrak{C}_{k\sigma}(E) \Gamma_{k\sigma}(E) &= \frac{1}{2\pi}, \\
 \{E + T_k + \mathfrak{M}_k(-E)\} \Gamma_{k\sigma}(E) + \mathfrak{C}_{k\sigma}(-E) G_{k\sigma}(E) &= 0,
 \end{aligned}
 \tag{7'}$$

где введены обозначения:

$$\begin{aligned}
 \mathfrak{M}_k(E) &= \sum_q A_q^2 \left[\frac{1 + \nu_q - n_{k-q}}{E - T_{k-q} - \omega_q} + \frac{\nu_q + n_{k-q}}{E - T_{k-q} + \omega_q} \right], \\
 \mathfrak{C}_{k\sigma}(E) &= \sum_q A_q^2 \langle a_{k-q, \sigma} a_{-k+q, -\sigma} \rangle \left[\frac{1}{E - T_{k-q} - \omega_q} - \frac{1}{E - T_{k-q} + \omega_q} \right].
 \end{aligned}
 \tag{8}$$

Величина $\mathfrak{M}_k(E)$ имеет смысл «массового оператора», величина $\mathfrak{C}_{k\sigma}(E)$ определяет, как мы убедимся ниже, энергетическую щель в спектре элементарных возбуждений.

Разрешая систему (7), получим для функций Грина

$$G_k(E) = \frac{1}{2\pi} \frac{E + T_k + \mathfrak{M}_k(-E)}{\left\{E - \frac{\mathfrak{M}_k(E) - \mathfrak{M}_k(-E)}{2}\right\}^2 - \left\{T_k + \frac{\mathfrak{M}_k(E) + \mathfrak{M}_k(-E)}{2}\right\}^2 - \mathfrak{C}_{k\sigma}(E) \mathfrak{C}_{k\sigma}(-E)},$$

$$\Gamma_{k\sigma}(E) = -\frac{1}{2\pi} \frac{\mathfrak{C}_{k\sigma}(-E)}{\left\{E - \frac{\mathfrak{M}_k(E) - \mathfrak{M}_k(-E)}{2}\right\}^2 - \left\{T_k + \frac{\mathfrak{M}_k(E) + \mathfrak{M}_k(-E)}{2}\right\}^2 - \mathfrak{C}_{k\sigma}(E) \mathfrak{C}_{k\sigma}(-E)}. \quad (9)$$

Зная функции Грина, можно вычислить спектральные интенсивности временных корреляционных функций $\mathcal{Y}_k(\omega)$, $J_{k\sigma}(\omega)$ при помощи соотношений

$$G_k(\omega + i\varepsilon) - G_k(\omega - i\varepsilon) = \frac{1}{i} \mathcal{Y}_k(\omega) (e^{\beta\omega} + 1), \quad (10)$$

$$\Gamma_{k\sigma}(\omega + i\varepsilon) - \Gamma_{k\sigma}(\omega - i\varepsilon) = \frac{1}{i} J_{k\sigma}(\omega) (e^{\beta\omega} + 1),$$

где

$$\langle a_{k\sigma}^+(t') a_{k\sigma}(t) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{Y}_k(\omega) e^{-i\omega(t-t')} d\omega,$$

$$\langle a_{k\sigma}^+(t') a_{-k, -\sigma}^+(t) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} J_{k\sigma}(\omega) e^{-i\omega(t-t')} d\omega, \quad (11)$$

откуда, положив $t = t'$, найдем функции распределения $n_k = \langle a_{k\sigma}^+ a_{k\sigma} \rangle$, $\langle a_{k\sigma}^+ a_{-k, -\sigma}^+ \rangle$.

В формулах (9) E — комплексная величина. Вблизи действительной оси $E = \omega \pm i\varepsilon$ имеем

$$\mathfrak{M}_k(\omega \pm i\varepsilon) = M_k(\omega) \pm i\gamma_k(\omega), \quad \mathfrak{C}_{k\sigma}(\omega \pm i\varepsilon) = C_{k\sigma}(\omega) \mp i\delta_{k\sigma}(\omega), \quad (12)$$

где

$$M_k(\omega) = P \sum_q A_q^2 \left[\frac{1 + \nu_q - n_{k-q}}{\omega - T_{k-q} - \omega_q} + \frac{\nu_q + n_{k-q}}{\omega - T_{k-q} + \omega_q} \right],$$

$$C_{k\sigma}(\omega) = P \sum_q A_q^2 \langle a_{k-q}, \sigma a_{-k+q, -\sigma} \rangle \left[\frac{1}{\omega - T_{k-q} - \omega_q} - \frac{1}{\omega - T_{k-q} + \omega_q} \right], \quad (13)$$

$$\gamma_k(\omega) = \pi \sum_q A_q^2 [(1 + \nu_q - n_{k-q}) \delta(\omega - T_{k-q} - \omega_q) + (\nu_q + n_{k-q}) \delta(\omega - T_{k-q} + \omega_q)],$$

$$\delta_{k\sigma}(\omega) = \pi \sum_q A_q^2 \langle a_{k-q}, \sigma a_{-k+q, -\sigma} \rangle [\delta(\omega - T_{k-q} - \omega_q) - \delta(\omega - T_{k-q} + \omega_q)].$$

(Здесь P означает интеграл в смысле главного значения.)

При $\gamma_k \rightarrow 0$, $\delta_{k\sigma} \rightarrow 0$ спектральные интенсивности дельтаобразны. Если затухание конечно, но мало, то они имеют вблизи $\omega = \Omega_k^\pm$ резкий максимум. Будем считать, что функции $M_k(\omega)$, $C_{k\sigma}(\omega)$ вблизи этого максимума меняются медленно и положим их постоянными. Будем, кроме того, пренебрегать затуханием. Тогда у функций Грина (9) появляются полюса в точках $\omega = \Omega_k^\pm$:

$$\Omega_k^\pm = \frac{M_k^+ - M_k^-}{2} \pm \sqrt{\left\{T_k + \frac{M_k^+ + M_k^-}{2}\right\}^2 + C_{k\sigma}^+ C_{k\sigma}^-};$$

$$M_k^\pm = M_k(\pm \Omega_k^\pm), \quad C_{k\sigma}^\pm = C_{k\sigma}(\pm \Omega_k^\pm). \quad (14)$$

Замечая, что $M_k^+ - M_k^- = \eta_k \Omega_k^+$, где величина η_k весьма мала ($\eta_k \ll 1$), можно пренебречь η_k . Тогда для энергии элементарных возбуждений получим

$$\Omega_k = \sqrt{\xi_k^2 + C_{k\sigma}^+ C_{k\sigma}^-}, \quad \Omega_k^\pm = \pm \Omega_k, \quad \xi_k = T_k + M_k, \quad M_k = M_k(0) \cong M_k^+ \cong M_k^-. \quad (15)$$

{Можно показать, что для точных массовых операторов $M_k(\omega) = M_k(-\omega)$ и также $C_{k\sigma}(\omega) = C_{k\sigma}(-\omega)$.)

Для спектральных интенсивностей $\mathcal{Y}_k(\omega)$, $J_{k\sigma}(\omega)$ и соответствующих функций распределения при помощи (10), (11) найдем

$$\mathcal{Y}_k(\omega) = \frac{(e^{\beta\omega} + 1)^{-1}}{2\Omega_k} \{(\Omega_k + \xi_k) \delta(\omega - \Omega_k) - (\Omega_k - \xi_k) \delta(\omega + \Omega_k)\},$$

$$J_{k\sigma}(\omega) = -\frac{(e^{\beta\omega} + 1)^{-1}}{2\Omega_k} \{C_{k\sigma}^- \delta(\omega - \Omega_k) - C_{k\sigma}^+ \delta(\omega + \Omega_k)\}, \quad (16)$$

$$n_k = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\xi_k}{\Omega_k} \operatorname{th} \frac{\Omega_k}{2\theta} \right), \quad \langle a_{k\sigma}^+ a_{-k, -\sigma} \rangle = -\frac{1}{2\Omega_k} \left\{ \frac{C_{k\sigma}^-}{e^{\beta\Omega_k} + 1} - \frac{C_{k\sigma}^+}{e^{-\beta\Omega_k} + 1} \right\}.$$

Для функций $C_{k\sigma}^\pm$ получим интегральное уравнение

$$C_{k\sigma}^\pm = \frac{g^2}{2V} \sum_q \frac{\omega_q^2}{(\omega_q^2 - (\pm\Omega_k - T_k)^2)^2 \Omega_{k'}} \frac{1}{\Omega_{k'}} \left\{ \frac{C_{k'\sigma}^-}{e^{\beta\Omega_{k'}} + 1} - \frac{C_{k'\sigma}^+}{e^{\beta\Omega_{k'}} + 1} \right\}, \quad (17)$$

решение которого $C_{k\sigma}^\pm \cong C_{k\sigma}^- = C_k(-1)^{\sigma-1/2}$ легко получить при помощи метода, изложенного в работе (6).

Среднюю энергию взаимодействия найдем из первого уравнения системы (4), откуда следует точное соотношение

$$\int_{-\infty}^{\infty} (\omega - T_k) \mathcal{Y}_k(\omega) d\omega = \sum_q A_q \langle a_{k\sigma}^+ a_{-q, \sigma} (b_q + b_{-q}^+) \rangle. \quad (18)$$

Подставляя сюда $\mathcal{Y}_k(\omega)$ из (16), получим среднюю энергию взаимодействия

$$\langle H_{\text{int}} \rangle = \sum_{k\sigma} M_k n_k - \sum_{k, \sigma} \frac{C_k^2}{2\Omega_k} \operatorname{th} \frac{\Omega_k}{2\theta}. \quad (19)$$

Термодинамический потенциал получим, интегрируя (19) по константе взаимодействия. Например, при нулевой температуре для разности энергий нормального ($C_k = 0$) и сверхпроводящего ($C_k \neq 0$) состояний получим

$$E_n - E_{c.p.} = V \left(\frac{dn}{dE} \right) 2\tilde{\omega} \int_0^1 e^{2/\varepsilon^2 \rho} \frac{d\varepsilon}{\varepsilon^2 \rho} \cong V \left(\frac{dn}{dE} \right) \tilde{\omega}^2 \frac{1}{2} e^{-2/\rho},$$

$$\tilde{\omega} = \bar{\omega} \exp \left\{ - \int_0^{\infty} \ln 2x \frac{d}{dx} \varphi^2(x) dx \right\}; \quad \bar{\omega} = \frac{1}{2} \omega_q|_{q=k_0}, \quad (20)$$

$$\varphi(x) = \frac{g^2}{I} \int_0^{q_0/k_0} \frac{u^2 du}{2u + x}, \quad \varphi(0) = 1, \quad x = \frac{\xi}{\omega}, \quad \rho = I \left(\frac{dn}{dE} \right)$$

(dn/dE) — плотность состояний на поверхности Ферми; q_0 — максимальный дебаевский импульс; k_0 — предельный импульс электронов на поверхности Ферми. Формула (20) совпадает с полученной в работе (4) (ср. с (7)).

В заключение выражаю глубокую благодарность акад. Н. Н. Боголюбову за обсуждение работы и ценные советы.

Математический институт им. В. А. Стеклова
Академии наук СССР

Поступило
22 X 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Н. Боголюбов, С. В. Тябликов, ДАН, **126**, 53 (1959). ² С. В. Тябликов, Укр. матем. журн., **11**, 287 (1959). ³ Д. Н. Зубарев, Усп. физ. наук, **71**, № 1 (1960). ⁴ Н. Н. Боголюбов, ЖЭТФ, **34**, 58 (1958). ⁵ Л. П. Горьков, ЖЭТФ, **34**, 735 (1958). ⁶ Д. Н. Зубарев, Ю. А. Церковников, Научн. докл. высш. школы, сер. физ.-матем., № 2 (1959). ⁷ J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schriffer, Phys. Rev., **108**, 1175 (1957).

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Л. Ф. ВЕРЕЩАГИН, В. А. ГАЛАКТИОНОВ, А. А. СЕМЕРЧАН и В. Н. СЛЕСАРЕВ

АППАРАТУРА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ И ВЫСОКОЙ
ТЕМПЕРАТУРЫ С КОНИЧЕСКИМИ ПУАНСОНАМИ

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 11 III 1960)

Для проведения физических исследований авторами создано несколько различных конструкций аппаратуры высокого давления и высокой температуры. Ниже описывается установка с коническими пуансонами. Эта установка, подобная недавно описанной установке «бэлт» ⁽¹⁾, создана независимо в развитие идеи, опубликованной ранее одним из нас ⁽²⁾, и отличается от «бэлт» большим рабочим объемом.

На рис. 1 приведена принципиальная схема аппаратуры. Рабочее вещество Γ , в котором создается давление, помещается в цилиндрическую часть матрицы $Б$ и сжимается двумя пуансонами $А$, имеющими форму усеченных конусов. Между конусными поверхностями матрицы и пуансонов прокладываются пироксилитовые уплотнения $Д$. Роль этих уплотнений заключается в поддержании и, следовательно, в упрочнении той узкой части конических пуансонов, на поперечное сечение которой действует удельная нагрузка, превышающая предел упругости материала пуансонов. Кроме того, возникающий при нагрузке на пуансоны в уплотнении градиент давления по образующей конуса обеспечивает удержание давления, создаваемого в объеме Γ , не допуская вытекания рабочего вещества в зазоры между коническими поверхностями пуансонов и матрицы. Для уменьшения деформации матрицы при создании давления и ее упрочнения предусматривается поддержка с помощью трех поддерживающих колец $В$, запрессованных последовательно одно в другое. Был использован также другой вариант, в котором поддержка осуществляется штоками четырех гидравлических прессов, оси которых расположены в горизонтальной плоскости, проходящей через середину рабочего объема и под углом 90° друг к другу. Внешний вид такой шестиосной установки показан на рис. 2.

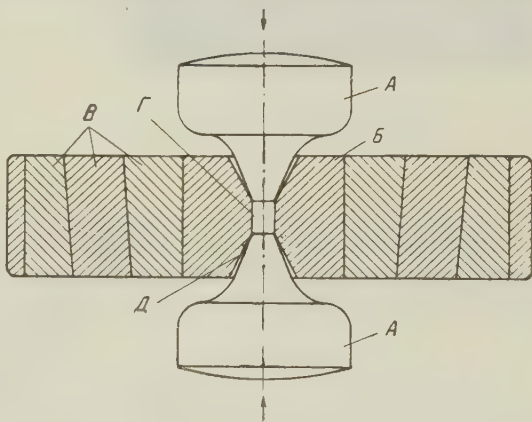


Рис. 1. Принципиальная схема аппаратуры

кающий при нагрузке на пуансоны в уплотнении градиент давления по образующей конуса обеспечивает удержание давления, создаваемого в объеме Γ , не допуская вытекания рабочего вещества в зазоры между коническими поверхностями пуансонов и матрицы. Для уменьшения деформации матрицы при создании давления и ее упрочнения предусматривается поддержка с помощью трех поддерживающих колец $В$, запрессованных последовательно одно в другое. Был использован также другой вариант, в котором поддержка осуществляется штоками четырех гидравлических прессов, оси которых расположены в горизонтальной плоскости, проходящей через середину рабочего объема и под углом 90° друг к другу. Внешний вид такой шестиосной установки показан на рис. 2.

На рис. 3 изображен внешний вид ядра установки с поддерживающими кольцами.

Первоначально исследования новой схемы получения высоких параметров проводились на установке с рабочим диаметром 6 мм, затем для расширения возможностей установки была проведена работа по увеличению

рабочего объема, в результате которой подвергающаяся действию высокого давления и высокой температуры цилиндрическая ампула с исследуемыми образцами была доведена до следующих размеров: диаметр 11 мм, высота 25 мм, т. е. полезный объем ее составлял $\sim 2,5 \text{ см}^3$.

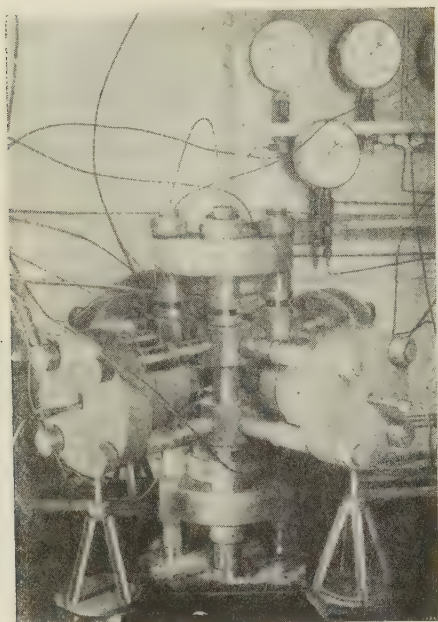


Рис. 2. Общий вид шестиступенчатой установки

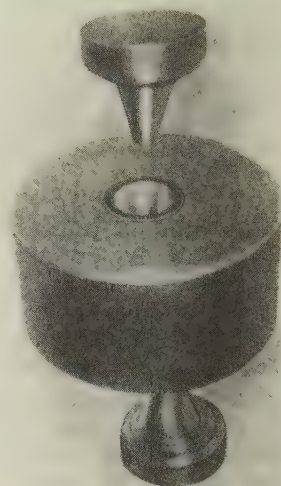


Рис. 3. Ядро установки с поддерживающими кольцами

Градуировка давления выполнена по скачкам электропроводности, сопровождающим известные полиморфные переходы ⁽³⁾. Температура создается с помощью цилиндрического графитового или платинового нагревателя, помещаемого в рабочий объем Г и изолированного от стенок матрицы достаточным слоем теплоизолятора.

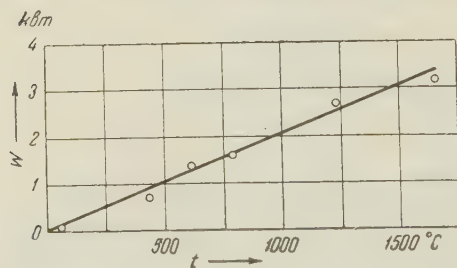


Рис. 4. Зависимость температуры в середине рабочего объема от мощности, вводимой в нагреватель

Источник тока подсоединяется к пуансонам, изолированным от матрицы уплотнениями Д, а от остальных частей установки с помощью прокладками.

Зависимость температуры, создаваемой нагревателем в середине рабочего объема, от подаваемой мощности определялась с помощью платино-платинородиевой термопары, введенной через один из пуансонов в область высокого давления и высокой температуры (рис. 4).

В настоящее время на установке с полезным объемом $2,5\text{--}3 \text{ см}^3$ проводятся физические исследования в области давлений $60\,000\text{--}70\,000 \text{ кГ/см}^2$ при температуре 2000°C .

Представляется интересным отметить, что расплавленное (В. А. Шапочкин и В. Е. Иванов) под давлением около $70\,000 \text{ атм.}$ и выдержанное при температуре около 2000° железо «Армко» после медленного охлаждения стало исключительно твердым: если твердость исходного железа была $\sim 100 \text{ ед.}$ (нагрузка на индентор при определении микротвердости в 100 г.), то после расплавления под давлением твердость стала порядка $1200\text{--}1300 \text{ ед.}$

приближаясь к твердости сверхтвердых сплавов. Не исключено, что железо, расплавленное в области устойчивости алмаза и охлажденное под давлением содержит субмикроскопические включения алмазов, что и привело к очень большому возрастанию его твердости. Однако это требует дальнейших исследований, которые мы надеемся провести в ближайшее время.

Институт физики высоких давлений
Академии наук СССР

Поступило
1 III 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. Р. Bovenkerk, F. P. Bundy, H. T. Hall, H. M. Strong, R. H. Wentorf, *Nature*, 184, № 4693, 1094 (1959). ² Л. Ф. Верещагин, А. И. Лихтер, В. Е. Иванов, *ЖТФ*, 26, 874 (1956). ³ P. W. Bridgman, *Proc. Am. Acad. Art. Sci.*, 81, 165 (1952).

К. И. ГРИНГАУЗ, В. Г. КУРТ, В. И. МОРОЗ и И. С. ШКЛОВСКИЙ

ИОНИЗОВАННЫЙ ГАЗ И БЫСТРЫЕ ЭЛЕКТРОНЫ В ОКРЕСТНОСТИ ЗЕМЛИ И В МЕЖПЛАНЕТНОМ ПРОСТРАНСТВЕ

(Представлено академиком А. Л. Минцем 1 III 1960)

Как показывает рассмотрение экспериментального материала, полученного при полете второй советской космической ракеты ((¹), рис. 3 и 4), первая половина ее траектории может быть разбита на четыре участка: 1) участок до $R = 22\,000$ км (R — расстояние от поверхности Земли), где во всех ловушках с отрицательным и нулевым потенциалом зарегистрированы значительные положительные коллекторные токи, между тем как в ловушке с потенциалом относительно корпуса $+15$ в имеют место либо очень малые отрицательные токи, либо токи, равные нулю; 2) участок $22\,000$ км $< R < 50\,000$ км, где коллекторные токи всех ловушек колеблются между нулем и некоторыми отрицательными значениями ($I_k < 6 \cdot 10^{-10}$ а); 3) участок $50\,000$ км $< R < 70\,000$ км, где во всех ловушках одновременно имеют место отрицательные токи, причем наибольшие зарегистрированные значения -10^{-9} а, а верхняя граница токов опускается до $-3 \cdot 10^{-10}$ а; 4) участок, где $R > 70\,000$ км, на котором токи всех ловушек колеблются между нулевыми значениями и величинами, близкими к $5 \div 6 \cdot 10^{-10}$ а (которые, по-видимому, определяют максимальную величину фототока с внутренней сетки на коллектор). Общая картина результатов согласуется для всех трех полетов советских космических ракет.

Для оценки концентрации ионов по данным измеренных коллекторных токов ловушек существенное значение имеет знание электрического потенциала контейнера относительно среды, зависящего от ряда факторов, в том числе от величины потока энергичных электронов N_e во втором радиационном поясе, максимум которого, как известно, лежит на удалениях от Земли, соответствующих нашему первому участку. Важные выводы о величине N_e можно сделать по данным измерений токов в трехэлектродных ловушках.

С этой точки зрения особый интерес представляет анализ изменений токов в ловушке « $+15$ в». Если температура плазмы не слишком высока (например, $T \leq 10^5$ °К), то положительные ионы на эту ловушку попадать, очевидно, не могут. Однако потоки электронов с энергией $E \gtrsim 200$ эв должны регистрироваться в этой ловушке. Если принять оценки потоков электронов с энергией $E > 20$ кэв в области максимума внешнего радиационного пояса $10^9 \div 10^{11}$ см² сек⁻¹ (²⁻⁷), то токи в ловушке « $+15$ в» должны быть порядка $5 \cdot 10^{-9} \div 5 \cdot 10^{-7}$ а. Между тем на первом участке отрицательные токи в этой ловушке (за вычетом фототока с внутренней сетки) не превышают $1 \cdot 10^{-10}$ а. Отсюда следует, что верхняя граница потока электронов с энергией $E > 200$ эв в области внешнего радиационного пояса должна быть $N_e \leq 2 \cdot 10^7$ см⁻² сек⁻¹ (N_e — поток на 1 см² в полусфере).

Отсутствие больших отрицательных токов в ловушке « $+15$ в» в максимуме внешнего радиационного пояса можно было бы попытаться объяснить предположением о значительной вторичной электронной эмиссии с коллектора под действием бомбардировки последнего электронами

радиационного пояса. Однако вторичные электроны не могут иметь достаточную энергию для преодоления тормозящего поля, имеющего место между внутренней сеткой ловушки и коллектором.

Точно так же не удастся объяснить малые значения отрицательных токов в ловушке «+15 в» при прохождении через максимум внешнего радиационного пояса компенсацией тока «радиационных» электронов током положительных ионов плазмы при большом отрицательном потенциале корпуса контейнера. Последний мог бы быть обусловлен значительным током радиационных электронов на корпус контейнера. Однако рассмотрение зависимости тока ловушки «+15 в»

от N_e при любой концентрации плазмы n_i показывает, что такая компенсация для данной ловушки невозможна. На рис. 1 дан пример такой зависимости для $n_i = 10^3 \text{ см}^{-3}$. При $N_e \rightarrow \infty$ отрицательный ток ловушки $I_k \rightarrow \frac{1}{4} j_\phi S$, где j_ϕ — плотность фототока с поверхности контейнера, S — сечение ловушки. Принятое значение плотности фототока $j_\phi = 2.5 \cdot 10^{-10} \text{ а} \cdot \text{см}^{-2}$ является скорее заниженным, чем завышенным. Для ловушки «0 в» (а также «-5 в») компенсация, как видно на рис. 1, возможна только при некотором вполне определенном соотношении n_i и N_e , т. е. только на малом участке траектории, так как характеристики плазмы и потока радиационных электронов (определяющие потенциал контейнера) меняются в широких пределах, и притом независимо. В действительности же показания токов всех ловушек практически не чувствуют вхождения в область внешнего радиационного пояса.

Малая величина токов ловушки «+15 в» на первом участке траектории позволяет сделать единственный вывод: потоки электронов с энергией большей, чем 200 эв, в области внешнего радиационного пояса не превосходят $2 \cdot 10^7 \text{ см}^{-2} \text{ сек}^{-1}$. Этот результат существенно противоречит представлению о больших потоках электронов с $E \cong 20 \div 30 \text{ кэв}$ в максимуме внешнего радиационного пояса. Наблюдавшаяся скорость счета в опытах (²⁻⁵) объяснялась авторами потоком рентгеновского излучения, возникающего в корпусе контейнера и в экранах счетчиков под действием сравнительно мягких электронов ($E \cong 20 \div 30 \text{ кэв}$). Как мы полагаем, наблюдавшаяся скорость счета должна объясняться значительно меньшими потоками гораздо более жестких электронов. В связи с этим в максимуме внешнего радиационного пояса плотность кинетической энергии электронов должна быть на много порядков меньше плотности энергии геомагнитного поля, а минимум напряженности магнитного поля, найденный на высоте 14 000 км (⁷), по-видимому, не связан с диамагнетизмом энергичных электронов в радиационном поясе.

В области $50\,000 < R < 70\,000 \text{ км}$ отрицательные токи всех ловушек, достигающие 10^{-9} а , можно объяснить только потоками электронов с энергией $E > 200 \text{ эв}$, $N_e \cong 1 \cdot 10^8 \div 2 \cdot 10^8 \text{ см}^2 \text{ сек}^{-1}$. Так как в области второго радиационного пояса $N \leq 2 \cdot 10^7 \text{ см}^2 \text{ сек}^{-1}$, мы приходим к представлению о наличии третьего, самого внешнего пояса (или оболочки), состоящего из электронов сравнительно небольших энергий. То обстоятельство, что предыдущие эксперименты не обнаружили этого самого внешнего пояса, можно объяснить весьма незначительным содержанием в нем электронов сравнительно высоких энергий ($\geq 100 \text{ кэв}$).

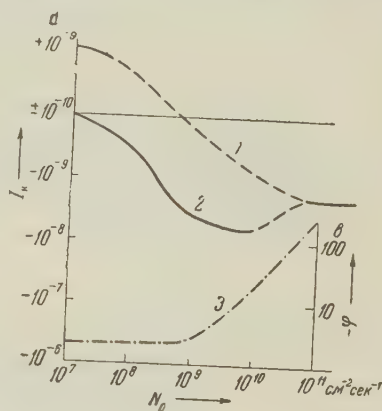


Рис. 1. Зависимость коллекторных токов ловушек I_k с $\varphi_{g2} = 0$ (1) и $\varphi_{g2} = +15$ в (2) и потенциала контейнера φ (3) от потока радиационных электронов N_e при концентрации ионов стационарной плазмы $n_i = 10^3 \text{ см}^{-3}$

На рис. 2 приведена предлагаемая нами схема пространственного распределения радиационных поясов, окружающих Землю, учитывающая новые результаты, приведенные выше. Внутренняя граница третьего пояса проведена по силовым линиям магнитного поля, аналогично тому как это делалось для первого и второго поясов ^(3, 5). Результаты измерений, полученные на первой советской космической ракете (содержавшие меньше информации), дают основание полагать, что внутренняя граница третьего пояса находилась 2 I 1959 г. ниже ($R \sim 30\,000$ км).

Заметим, что согласно экспериментам, выполненным на третьем советском искусственном спутнике, на сравнительно низких высотах ($R = 1800$ км) над умеренными геомагнитными широтами были непосредственно зарегистрированы потоки электронов с энергией

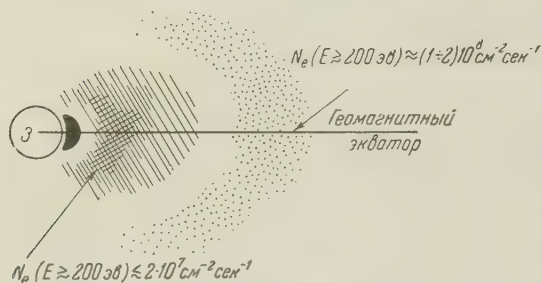


Рис. 2. Схема расположения поясов

Е $\cong 10$ кэВ, достигающих $3 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2} \text{ сек}^{-1}$ ⁽⁸⁾. Это может означать, что в области так называемого второго радиационного пояса концентрации мягких электронов имеют минимум. Однако следует считать с тем обстоятельством, что эксперимент ⁽⁸⁾ не был одновременным с описываемым в настоящем сообщении.

Можно показать, что при таких малых потоках электронов в радиационных поясах, как приведенные выше, они не оказывают никакого влияния на потенциал корпуса ракеты, который определяется фотоэффектом от ультрафиолетовой солнечной радиации и токами плазмы. Расчеты показывают, что при таких условиях потенциал корпуса отличается от нуля не более, чем на несколько вольт, если концентрация ионов плазмы $n_i \geq 10 \text{ см}^{-3}$ а ее температура не слишком высока (например, $T = 10^4$ °К).

Из показаний ловушки с нулевым потенциалом на первом участке траектории можно количественно оценить концентрацию ионов плазмы. Большой разброс («модуляция») показаний токов ловушек с нулевым и отрицательным потенциалом объясняется в основном эффектом изменения ориентации ловушек по отношению к вектору скорости контейнера при его вращении. Если считать ионы плазмы протонами (для чего имеются серьезные основания), то их тепловые скорости близки к скорости контейнера. Результаты оценок зависят от принятой температуры плазмы.

На рис. 3 приведена зависимость n_i от R при температурах плазмы $T = 1,8 \cdot 10^3$; 10^4 и $5 \cdot 10^4$ °К (большие температуры исключены, во всяком случае при $R < 10\,000$ км, так как они противоречат наблюдаемой глубине модуляции). Эти оценки сделаны по максимальным значениям токов с целью насколько это возможно, освободиться от эффекта изменения ориентации ловушек. Однако, как понятно из рассмотрения кривых рис. 3 статьи ⁽⁴⁾, ошибки в концентрации, связанные с неполным учетом указанного эффекта, могут достигать значительной величины; вполне возможна, например, ошибка в 2 раза.

Из рис. 3 следует, что исследуемая плазма не является межпланетным ионизованным газом — это протяженная оболочка, являющаяся ионизованной компонентой самой внешней части земной атмосферы, так называемой «геокороны». Обращает на себя внимание заметное увеличение градиента плотности «геококорональной» плазмы, начиная с $R \sim 15\,000$ км, между тем как на меньших расстояниях плотность меняется незначительно. Следовательно, что на резкий «обрыв» плотности указывает падение токов во всех ловушках и, таким образом, он не может быть объяснен ошибками из-за ориентации. Вполне естественно, что в разных ловушках токи падают по-раз-

тому, так как на эффект, обязанный реальному изменению концентрации, накладывается зависимость токов от ориентации и от потенциала внешней сетки.

На рис. 3, 1 приведено теоретическое относительное распределение концентрации водородной плазмы при $T = 1,8 \cdot 10^3$ °K, полученное по барометрической формуле с учетом кривизны слоев. Сравнение теоретической кривой с результатами эксперимента показывает, что наблюдаемый (для $R < 15\ 000$ км) малый градиент концентрации «геококорональной» плазмы легко объясняется, между тем как «обрыв» концентрации n_i , начинающийся у $R \approx 15\ 000$ км, требует специального анализа. Этот вопрос будет обсуждаться отдельно. Если считать геококорональную плазму азотно-кислородной, то концентрация менялась бы мало по сравнению с рис. 3. Для объяснения части кривой с малым градиентом потребовалась бы температура $\approx 15\ 000$ °K.

Заметим, что явление увеличения градиента осталось бы и при большем значении принятой плотности фототока с контейнера (например, $2 \cdot 10^{-9}$ а·см $^{-2}$); только на расстоянии $20\ 000 \div 22\ 000$ км оценка концентрации возросла бы до $n_i \approx 100$ см $^{-3}$.

Для $R > 22\ 000$ км может быть оценена только верхняя граница n_i . Последняя находится в пределах $30-60$ см $^{-3}$ в зависимости от различных предположений о свойствах среды. Эта величина заведомо ниже верхней границы (600 см $^{-3}$), найденной из измерений поляризации зодиакального света (например, $^{(9)}$). Отсюда можно заключить, что поляризованная компонента зодиакального света обусловлена рассеянием солнечного света на пылинках, а не на свободных электронах, как это полагают, например, Бер и Зидентопф $^{(9)}$. В. Г. Фесенков $^{(10)}$ и Ван де Холст $^{(11)}$ показали, что поляризация пылевой компоненты может быть достаточно высокой.

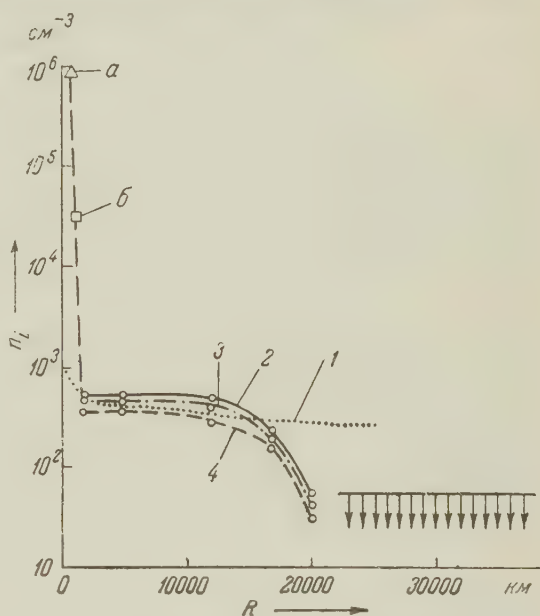


Рис. 3. Зависимость концентрации ионов n_i от расстояния R от поверхности Земли. 1 — теоретическое распределение при $T = 1,8 \cdot 10^3$ °K; 2 — результаты экспериментов: 2 — при $T = 1,8 \cdot 10^3$ °K, 3 — при $T = 1 \cdot 10^4$ °K, 4 — при $T = 5 \cdot 10^4$ °K. a — на высоте 470 км согласно $^{(12)}$, б — на высоте 800 км по измерениям на третьем искусственном спутнике Земли

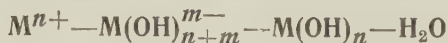
Поступило
24 II 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ К. И. Грингауз, В. В. Безруких и др., ДАН, 131, № 6 (1960).
- ² С. Н. Вернов, А. Е. Чудаков и др., ДАН, 125, 304 (1959). ³ J. Van Allen, L. A. Frank, Nature, Febr. 14 (1959). ⁴ С. Н. Вернов, А. Е. Чудаков и др., ДАН, 130, № 3 (1960). ⁵ J. Van Allen, L. A. Frank, Nature, July 25 (1959). ⁶ J. Van Allen, C. E. McIlwain, G. H. Ludwig, J. Geophys. Res., 64, 271 (1959). ⁷ С. Ш. Долгинов, Н. В. Пушков, ДАН, 129, № 1 (1959).
- ⁸ В. И. Красовский, И. С. Шкловский и др., ДАН, 127, 78 (1959).
- ⁹ A. Behr, H. Siedentopf, Zs. Astrophys., 32, в. 1 (1932). ¹⁰ В. Г. Фесенков, Астр. журн., 35, 513 (1958). ¹¹ H. C. van de Hulst, Light Scattering by Small Particles, London, 1957. ¹² К. И. Грингауз, ДАН, 120, № 6 (1958).

Н. В. АКСЕЛЬРУД

ПРАВИЛО ПОСТОЯНСТВА ПРОИЗВЕДЕНИЯ АКТИВНОСТЕЙ
ПРОСТЫХ (ГИДРАТИРОВАННЫХ) ИОНОВ МЕТАЛЛА
И ГИДРОКСОИОНОВ В ГЕТЕРОГЕННОЙ СИСТЕМЕ



(Представлено академиком А. А. Гринбергом 29 II 1960).

Амфотерность является общим свойством элементов, поэтому в водных растворах обычных солей присутствуют наряду с простыми (гидратированными) ионами металла и гидроксоионы. В щелочных же растворах кроме ионов гидроксокислот есть и простые ионы металла. При обработке растворов солей или гидроокисей металлов раствором едкого натра образуются гидроксополимеры. Растворимость гидроксополимеров и устойчивость их растворов различны для разных металлов.

Получение гидроксополимеров взаимодействием растворов солей с раствором едкого натра происходит последовательно через стадии образования гидроокисей, гидроксополимеров и их полимерных форм с последующим частичным распадом раствора с выделением гидроокиси металла ⁽¹⁾. В растворе же после установления равновесия остаются гидроксополимеры в концентрациях, определяющихся отношением концентраций щелочи и металла, которое остается постоянным для каждого металла при данных условиях ⁽²⁾. К моменту распада раствора и установления равновесия в растворе исчезают полимерные частицы ⁽³⁾.

Процесс распада растворов гидроксополимеров с выделением гидроокиси самопроизвольный, поэтому выпавшая гидроокись из щелочного раствора более прочная и менее растворима как в кислотах, так и в щелочах. Скорость и степень распада определяются, главным образом, химическими свойствами металла, а также условиями и, в первую очередь, температурой и концентрацией щелочи и соли. Так, например, известно, что гидроокиси алюминия, цинка, свинца, галлия и некоторых других металлов хорошо растворимы в щелочах. Однако, если отношение концентрации щелочи к металлу меньше определенной величины, характерной для данного металла, эти растворы со временем распадаются с выделением гидроокиси. Другие металлы, например индий, тоже дают гидроксополимеры (индаты), но распад уже начинается сразу после приготовления.

Принято считать, что ряд металлов не дают гидроксополимеров и не растворяются в щелочах, как, например, железо. Тем не менее, гидроокись железа, как и гидроокиси других металлов, также растворяются в щелочах, но распад раствора протекает быстро и практически заканчивается в течение малого периода времени. Причиной этому, может быть, является далеко идущий процесс дегидратации гидроокиси и гидроксополимеров, вследствие поляризации. Как правило, чем быстрее распадаются растворы гидроксополимеров, тем меньше их остается в растворе после распада ^(1, 3).

Известно, что в гетерогенных системах активность простых ионов металла связана с рН раствора и произведением активностей гидроокисей отношением ⁽⁵⁾

$$pH = \frac{1}{n} \lg \frac{Pa}{K_{\omega}^n a_m}, \quad (1)$$

активность гидроксоионов уравнением ⁽⁴⁾

$$pH = \frac{1}{m} \lg \frac{a_{гн}}{Pa}, \quad (2)$$

где $a_{\text{гн}}$ — активность гидроксоионов, Pa' и m — соответственно произведение активностей и основность гидроксокислоты.

Так как при гетерогенном равновесии рН относится к двум процессам диссоциации, гидроокиси и гидроксокислоты, поскольку они протекают в одном растворе, то можно приравнять правые части уравнений (1) и (2), и после простого преобразования получаем:

$$\text{Pa}^{m/n} \text{Pa}' / K_w^n = a_{\text{гн}}^{m/n} a_{\text{гн}} = K. \quad (3)$$

В правую часть уравнения (3) входят все постоянные величины, поэтому и левая часть также есть постоянная величина. Отсюда следует вывод, что после распада раствора гидроксоли, т. е. в установившемся гетерогенном равновесии имеет место постоянство произведения активностей простых (гидратированных) ионов металла на гидроксоионы. Следует подчеркнуть, что такое изменение активности ионов, когда с ростом активности гидроксоионов падает активность простых ионов, наблюдается только для насыщенных относительно гидроокисей растворов, при наличии гидроокиси в твердой фазе.

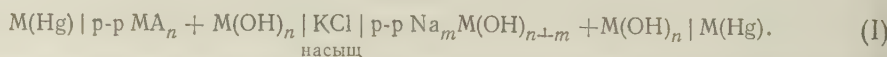
Мы высказали предположение, что в водных растворах произведение активностей простых ионов металла на гидроксоионы в равновесной гетерогенной системе есть постоянная величина для всех металлов (дающих гидроксоли) и равно ионному произведению воды. Естественно, что этот вывод относится только к тем металлам, которые дают гидроксоли.

Предположение о равенстве произведения активностей простых и гидроксоионов ионному произведению воды может быть проверено экспериментально. Пользуясь уравнением (3), можно или вычислить это произведение по произведениям активностей гидроокисей и гидроксидов, или же непосредственно определить это произведение экспериментально. Первый путь проверки высказанного предположения не может быть в настоящее время применен из-за отсутствия надежных значений произведений активностей гидроксокислот. Поэтому мы пошли по второму пути — непосредственного определения интересующего нас произведения.

Эксперимент был поставлен следующим образом. Раствором едкого натра разной концентрации растворяли свежеприготовленную гидроокись металла. Количество гидроокиси брали с таким расчетом, чтобы после растворения еще оставалась часть в твердой фазе. Растворы взбалтывали и выдерживали в термостате в течение одних и сорока суток при 25°. Затем измеряли активность ионов металла потенциометрическим методом с помощью капаящего амальгамного электрода. Концентрации гидроксоионов приравнивали к общим концентрациям металла в растворе, определенным аналитически. Амальгамные электроды калибровали по стандартным растворам перхлоратов металлов, в которых активности ионов были вычислены по уравнению Дебая и Гюккеля. В табл. 1 приведены результаты измерений.

Полученные произведения активностей экстраполировали на нулевую концентрацию гидроксоионов. Найденные таким образом логарифмы произведений активностей ионов приведены в виде уравнений прямых. Как видно, эти значения произведений активностей простых и гидроксоионов равны ионному произведению воды и отличаются от него не более чем на 0,1.

Мы также применили способ определения произведения активностей простых и гидроксоионов, основанный на измерении э. д. с. цепи



Без учета диффузионного потенциала эту э. д. с. можно выразить формулой

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{м}}}{a_{\text{м}}'}, \quad (4)$$

где $a_{\text{м}}$ и $a_{\text{м}}'$ представляют собой активности ионов металла в растворах простой соли и гидроксоли. Подставляя значение $a_{\text{м}}'$ из уравнения (3) в

уравнение (4) и решая его относительно $\lg K$ получаем:

$$\lg K = -\frac{mF}{2,303 RT} E + \lg a_m^{m/n} a_{\text{Гн}} . \tag{5}$$

Нет необходимости непосредственно определять э. д. с. этой цепи. Электродные потенциалы правого и левого элемента могут быть определены относительно каломельного электрода сравнения с учетом диффузионного потенциала. Из этих данных может быть получена величина э. д. с. цепи (I).

Таблица 1

Результаты экспериментального определения ионного произведения

$-\lg a_M$	$-\lg C_{\Gamma H}$	$-\lg K$	Уравнения прямых	$-\lg a_M$	$-\lg C_{\Gamma H}$	$-\lg K$	Уравнения прямых
Система: NaOH — Zn (OH) ₂ — H ₂ O (суточн.)				Система: NaOH — Ga (OH) ₃ — H ₂ O			
12,20	2,12	14,32	$-14,1-29,13 C_{\Gamma H}$ $n = m = 2$	13,50	2,29	15,81	$-14,02-3,42 C_{\Gamma H}$ $n = m = 3$
12,47	2,09	14,56		12,75	2,54	15,29	
14,22	1,37	15,59		11,96	2,60	14,56	
14,94	1,10	16,04		10,38	3,72	14,10	
Система: NaOH — Zn (OH) ₂ — H ₂ O (40 суток)				Система: NaOH — Pb (OH) ₂ — H ₂ O			
11,96	2,34	14,30	$-14,08-30,2 C_{\Gamma H}$ $n = m = 2$	10,37	3,57	13,94	$-14,10+2,71 C_{\Gamma H}$ $n = m = 2$
12,01	2,26	14,27		11,17	2,86	14,03	
13,61	1,51	15,12		11,31	2,59	13,90	
14,39	1,22	15,61		11,61	2,52	14,10	
Система: NaOH — In(OH) ₃ — H ₂ O				11,86	2,40	14,26	
30,68	4,61	14,84	$-14,06-2 \cdot 10^3 C_{\Gamma H}$ $n = 3; m = 1$				
32,74	3,98	14,89					
33,11	4,04	15,08					

Если взятые растворы малой концентрации, то коэффициенты активности могут быть вычислены, а следовательно и активности ионов, тогда по уравнению (5) можно определить K (см. табл. 2).

Таблица 2

Результаты по определению K измеренного э. д. с. цепи (I)

$-\lg a_{\text{Zn}^{2+}}$	$-\lg a_{\text{Гн}}$	Э. д. с.	$-\lg K$	$-\lg a_{\text{Pb}^{2+}}$	$-\lg a_{\text{Гн}}$	Э. д. с.	$-\lg K$
2,0023	2,3042	0,2815	13,83	1,9031	2,6625	0,2802	14,05
2,2043	2,3042	0,2793	13,86	2,3074	2,6625	0,2686	14,06
3,1093	2,3042	0,2532	13,98	2,7618	2,6625	0,2546	14,04
2,0023	3,3468	0,2582	14,09	1,9031	2,8706	0,2735	14,03
2,1043	3,3468	0,2534	14,03	2,3074	2,8706	0,2619	14,04
3,1093	3,3468	0,2239	14,02	2,7618	2,8706	0,2479	14,02
2,0023	3,4216	0,2559	14,08	1,9031	3,9847	0,2395	13,99
2,1043	3,4216	0,2511	14,02	2,3074	3,9847	0,2279	14,00
3,1093	3,4216	0,2226	14,06	2,7618	3,9847	0,2134	13,98
Среднее . . .			14,00	Среднее . . .			14,02

Таким образом, можно считать доказанным предположение о том, что

$$a_m^{m/n} a_{\text{Гн}} = K_w. \tag{6}$$

Произведение активностей простых (гидранированных) ионов металла на гидроксоионы в гетерогенной равновесной системе $M^{n+} \text{---} M(\text{OH})_{n+m}^-$

— $M(OH)_2 - H_2O$ есть постоянная величина и равно ионному произведению воды при данной температуре.

Исходя из этого правила можно вычислить произведения активностей гидроксоионов, констант неустойчивости гидроксоионов, число координированных гидроксильных ионов вокруг центрального иона металла, а следовательно, и основность гидроксоионов, изобарно-изотермические потенциалы образования гидроксоионов, рН изоэлектрических точек гидроокисей и ряд других величин.

Для определения произведения активностей гидроксоионов необходимо уравнение $Pa^{m/n} Pa' / K_w = K_n$ решить относительно Pa'

$$Pa' = K_w^{m+1} / Pa^{m/n}. \quad (7)$$

Константа неустойчивости выражается уравнением

$$K_n = Pa K_w^m / Pa'. \quad (8)$$

Подставляя в это уравнение вместо a' его выражение из уравнения (7), получаем

$$K_n = Pa \frac{n+m}{n} / K_w. \quad (9)$$

Таким образом, по уравнению (9) можно вычислить константы неустойчивости гидроксоионов. Аналогично могут быть вычислены значения рН изоэлектрических точек гидроокисей. Изобарные потенциалы образования гидроксоионов могут быть вычислены по уравнению (6)

$$\Delta Z_{\text{гн}}^0 = \Delta Z_{M(OH)_n}^0 + m \Delta Z_{OH^-}^0 - 2,3 RT \lg Pa' + 2,3 m RT \lg K_w. \quad (10)$$

Подстановкой в него значения Pa' из уравнения (7) получаем

$$\Delta Z_{\text{гн}}^0 = \Delta Z_{M(OH)_n}^0 + m \Delta Z_{OH^-}^0 + 2,3 \frac{m}{n} RT \lg Pa - 2,3 RT \lg K_w. \quad (11)$$

Как видно, для вычисления указанных выше величин необходимо знать только произведения активностей гидроокисей, которые известны для

Таблица 3

Вычисленные значения Pa' , K_n и $\Delta Z_{\text{гн}}^0$ некоторых гидроксоионов и гидроксоионов

Гидроксоион	$\lg Pa$	Pa'	K_n	$\Delta Z_{\text{гн}}^0$, ккал/мол
$Zn(OH)_4^{2-}$	-17,4 (7)	$2,51 \cdot 10^{-25}$	$6,31 \cdot 10^{-21}$	-216,40
$Pb(OH)_4^{2-}$	-15,35 (8)	$2,24 \cdot 10^{-27}$	$5,01 \cdot 10^{-17}$	-178,91
$Al(OH)_4^-$	-31,70 (9)	$3,72 \cdot 10^{-18}$	$5,01 \cdot 10^{-29}$	-303,89
$In(OH)_4^-$	-36,92 (10)	$2,04 \cdot 10^{-18}$	$5,89 \cdot 10^{-36}$	-222,10
$Ga(OH)_6^{3-}$	-36,29	$1,95 \cdot 10^{-20}$	$2,63 \cdot 10^{-59}$	-342,02

большинства металлов. Для примера в табл. 3 приведены вычисленные значения для некоторых гидроксоионов и гидроксоионов.

Институт общей и неорганической химии
Академии наук СССР

Поступило
28 I 1960

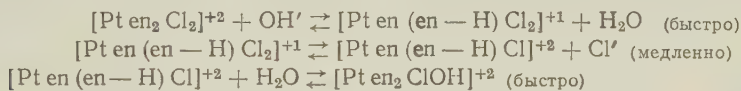
ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. В. Аксельруд, ЖНХ, 3, 1738 (1958). ² Н. В. Аксельруд, ДАН, 98, 799 (1954). ³ Н. В. Аксельруд, В. Б. Спиваковский, ЖНХ, 1, 1996 (1956). ⁴ Н. В. Аксельруд, Л. И. Каганова, Укр. хим. журн., 19, 837 (1951). ⁵ Я. А. Фиалков, Н. В. Аксельруд, Укр. хим. журн., 16, 75 (1950). ⁶ Н. В. Аксельруд, ЖФХ, 29, 2204 (1955). ⁷ Н. В. Аксельруд, В. Б. Спиваковский, ЖНХ, 3, 269 (1958). ⁸ Н. Тörelmann, J. prakt. Chem., 121, 358 (1929). ⁹ Н. В. Аксельруд, Я. А. Фиалков, Укр. хим. журн., 16, 283 (1950). ¹⁰ Н. В. Аксельруд, В. Б. Спиваковский, ЖНХ, 4, 989 (1959).

Академик А. А. ГРИНБЕРГ и Ю. Н. КУКУШКИН

О КИНЕТИКЕ ГИДРОЛИЗА НЕКОТОРЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ Pt (IV)

Кинетические исследования реакций замещения в комплексных соединениях Pt (IV) начаты Звягинцевым и Карандашевой в 1956 г. (1). Из более ранних работ следует отметить качественное изучение кинетики гидролиза хлоро- и бромоплатината (2-4). Сравнительно недавно появились краткие сообщения Бэоло и Пирсона с сотрудниками о кинетических исследованиях гидролиза транс-[Pt en₂*Cl₂]⁺² (5, 6). В этих работах сообщалось, что гидролиз дихлородиэтилендиаминового иона протекает по реакции нулевого порядка в отношении концентрации щелочи. Вариации с концентрацией комплекса не производились. О скорости гидролиза судили по увеличению в растворе концентрации ионов хлора. На этом основании для гидролиза транс-[Pt en₂Cl₂]⁺² был предложен механизм S_N1CB, который схематично может быть изображен следующим образом:



При изучении изотопного обмена хлора в том же соединении транс-[Pt en₂Cl₂]⁺² Бэоло и Пирсон установили каталитическое влияние следов двухвалентной платины на скорость обмена и отсутствие влияния добавки Pt (II) на скорость гидролиза.

Целью данной работы было изучение кинетики гидролиза комплексов, составляющих переходный ряд Вернера — Миолати: Na₂[PtCl₆], k[PtNH₃Cl₅], [Pt(NH₃)₂Cl₄], [Pt(NH₃)₃Cl₃]Cl (соль Клеве), транс-[Pt(NH₃)₄Cl₂](NO₃)₂, [Pt(NH₃)₃Cl]Cl₃ и пиридинового комплекса k[PtPy**Cl₅]. Вследствие малой растворимости пока не изученными из этого ряда остались изомерные диамины. Опыты по кинетике гидролиза проводились в сосудах, покрытых красным лаком, в условиях затемнения. За скоростью гидролиза следили по вступлению в реакцию щелочи, путем визуального титрования. В качестве индикатора во всех случаях использовался фенолфталеин, за исключением хлоропентамина, где был применен метилоранж.

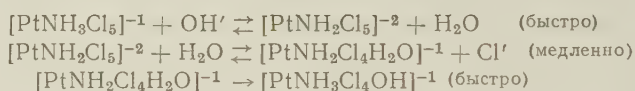
Для комплексных соединений Pt (IV), наряду с большей прочностью в отношении реакций замещения, можно было ожидать более сложной картины гидролиза, чем та, которую авторы наблюдали для соединений Pt (II) (7). Усложнение гидролиза комплексов Pt (IV) должно быть вызвано увеличением числа координированных групп, способных к замещению, наличием ярко выраженных кислотных свойств и возможностью редокс-процессов. Последние могут играть основную роль в некоторых реакциях изомеризации и замещения (8, 9). Экспериментальные исследования действительно показали большое разнообразие в кинетике гидролиза отдельных членов изучаемого ряда.

* en — этилендиамин.

** Py — пиридин.

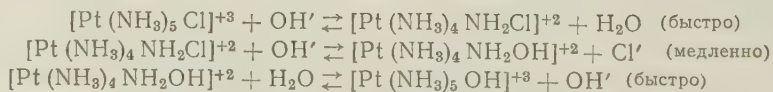
Зависимость скорости гидролиза от концентрации щелочи выражается первым порядком для $k[\text{PtNH}_3\text{Cl}_5]$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2](\text{NO}_3)_2$ и с некоторым приближением для $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$. Для $k[\text{PtPyCl}_5]$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]\text{Cl}$ скорость гидролиза не зависит от концентрации щелочи. Уже эти результаты указывают на то, что для соединений Pt (IV) нет того однообразия в механизме гидролиза, какое наблюдалось для соединений Pt (II) (?). Зависимость скорости гидролиза от концентрации комплекса, равная единице наблюдается для $k[\text{PtPyCl}_5]$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$, а для $k[\text{PtNH}_3\text{Cl}_5]$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]\text{Cl}$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2](\text{NO}_3)_2$ она оказалась равной 1,75. Наряду с необычно высоким порядком скорости гидролиза моно-, три- и тетрамина по отношению к концентрации комплекса, в процессе гидролиза эти соединения частично восстанавливаются до соединений Pt (II). К концу реакции при 25° наблюдается восстановление от 1 до 5% исходного комплекса. Повышение температуры усиливает восстановление. Следует отметить, что при качественном сравнении скоростей гидролиза изученных комплексов наибольшей скоростью обладают $k[\text{PtNH}_3\text{Cl}_5]$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]\text{Cl}$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2](\text{NO}_3)_2$.

Хлороплатинат, пиридиновый моноамин и пентамин в изученных концентрационных условиях не восстанавливаются щелочью даже при нагревании. Высокий порядок скорости гидролиза $k[\text{PtNH}_3\text{Cl}_5]$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]\text{Cl}$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2](\text{NO}_3)_2$ может объясняться наличием в системе редокс-процессов и, в частности, образованием молекулярных соединений типа $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]\text{Cl} \cdot [\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{Cl}$. Так или иначе, можно думать, что в данных реакциях участвуют какие-то «активные» комплексы. Поскольку эта сторона вопроса пока не выяснена до конца, то при интерпретации механизмов реакций рассматриваемых соединений условно будем считать, что в реакции участвует исходный комплекс. С учетом сказанного, для $k[\text{PtNH}_3\text{Cl}_5]$ можно представить следующий механизм реакции гидролиза:



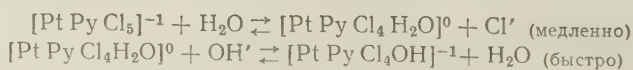
Аналогичный механизм гидролиза можно предположить и для $[\text{Pt} \cdot (\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]^{+1}$. Различие в зависимостях скоростей гидролиза от концентрации щелочи в $k[\text{PtNH}_3\text{Cl}_5]$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]\text{Cl}$ может быть объяснено тем, что кислотные свойства триамина должны быть выражены сильнее кислотных свойств моноамина и, следовательно, кислотно-основное равновесие (1-я стадия) должно быть сильнее сдвинуто в правую сторону.

Механизм гидролиза $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^{+2}$ может включать уже непосредственное замещение хлора в $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{NH}_2\text{Cl}]^{+1}$ на гидроксил. Кулоновское притяжение разноименно заряженных ионов должно способствовать такому замещению. Механизм гидролиза $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$ (реакция второго порядка) не требует принятия условности, которая была применена к предыдущим комплексам. Наиболее вероятным механизмом следует считать следующий:



Согласно данному механизму, для протекания реакции необходимо избыточное количество щелочи сверх одного эквивалента, пошедшего на образование амида. Это положение находится в согласии с экспериментальными данными.

Гидролиз $k[\text{PtPyCl}_5]$, вероятно, протекает следующим образом:



В согласии с работой ⁽²⁾ скорость гидролиза хлороплатината настолько мала, что за измеряемое время количество вступившей в реакцию щелочи было на грани ошибки опыта. Однако качественное сравнение скоростей гидролиза $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6]$, $k[\text{PtPyCl}_5]$ и $k[\text{PtNH}_3\text{Cl}_5]$ (при одинаковых концентрационных условиях) показывает, что в этом ряду скорость реакции увеличивается от хлороплатината к пиридиновому моноамину и дальше к аммиачному моноамину.

В начале статьи уже рассматривалось исследование Бэоло и Пирсона по изучению кинетики гидролиза $\text{trans-}[\text{Pt en}_2\text{Cl}_2]^{+2}$. При сравнении кинетических результатов гидролиза $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^{+2}$ с результатами Бэоло и Пирсона для гидролиза $\text{trans-}[\text{Pt en}_2\text{Cl}_2]^{+2}$ авторам было непонятно различие в зависимостях скоростей гидролиза этих соединений в отношении концентрации щелочей. Поэтому появилась необходимость сравнительного изучения скоростей гидролиза $\text{trans-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^{+2}$ и $\text{trans-}[\text{Pt en}_2\text{Cl}_2]^{+2}$. При этих исследованиях было обнаружено, что в процессе гидролиза $\text{trans-}[\text{Pt en}_2\text{Cl}_2]^{+2}$, наряду с увеличением концентрации ионов хлора, в растворе появляется в значительных количествах $[\text{Pt en}_2]^{+2}$, являющийся продуктом восстановления исходного комплекса. Дальнейшие исследования кинетики взаимодействия $\text{trans-}[\text{Pt en}_2\text{Cl}_2]^{+2}$ со щелочью производились путем параллельного изучения во времени расхода щелочи, увеличения концентрации иона хлора и накопления в растворе двухвалентной платины. Наши исследования показали, что все эти три процесса идут примерно с одинаковыми скоростями.

Таким образом, механизм $\text{S}_\text{N}1\text{CB}$ гидролиза $\text{trans-}[\text{Pt en}_2\text{Cl}_2]^{+2}$ не отражает происходящих в растворе процессов. Механизм взаимодействия $\text{trans-}[\text{Pt en}_2\text{Cl}_2]^{+2}$ со щелочью гораздо сложнее. Эти исследования в настоящее время заканчиваются, и их результаты скоро будут направлены в печать.

Радиевый институт им. В. Г. Хлопина
Академии наук СССР

Поступило
14 III 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ О. Е. Звягинцев, Е. Ф. Карандашева, ДАН, **108**, № 3, 477 (1956).
² E. H. Archibald, J. Chem. Soc., **1920**, 117—118, 1104. ³ E. H. Archibald, W. A. Gale, J. Chem. Soc., **1922**, 2849. ⁴ Н. К. Пшеницын, С. И. Гинзбург, Изв. Сектора платины, **24**, 100 (1949). ⁵ F. Basolo, A. F. Messing et al., J. Inorg. Nucl. Chem., **8**, 6, 203 (1958). ⁶ R. G. Pearson, J. Phys. Chem., **63**, № 3, 321 (1959). ⁷ А. А. Гринберг, Ю. Н. Кукушкин, ЖНХ, **2**, в. 10, 2360 (1957). ⁸ А. А. Гринберг, Ф. М. Филинов, Изв. АН СССР, ОХН, **1941**, № 3, 361. ⁹ А. А. Гринберг, Е. Н. Инькова, ЖНХ, **3**, в. 6, 1315 (1958).

М. Г. ЖУРАВЛЕВА, член-корреспондент АН СССР Г. И. ЧУФАРОВ
и Д. З. БРАЙНИНА

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ФЕРРИТА МАРГАНЦА ВОДОРОДОМ И ГРАФИТОМ

Феррит марганца имеет кристаллическую решетку типа шпинели, в которой металлические ионы могут существовать в различных состояниях валентности ⁽¹⁾ и содержание кислорода может отклоняться от стехиометрического ⁽²⁾. Феррит марганца получил широкое распространение, так как на его основе получены материалы с ценными магнитными свойствами. Условия его образования изучали многие исследователи ^(3, 4). Феррит

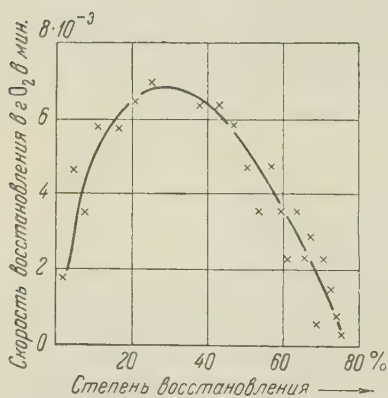
стехиометрического состава был получен при обжиге смеси окислов в атмосфере двуокиси углерода ⁽⁴⁾.

Исходным материалом для настоящего исследования служил феррит марганца, полученный спеканием эквимольной смеси Fe_2O_3 и MnO при 1200° в течение 30 час. Обжиг и охлаждение проводились в струе CO_2 . Рентгеноструктурный анализ полученного продукта показал, что он однофазен и имеет параметр решетки $8,50 \text{ \AA}$, что согласуется с литературными данными ⁽⁵⁾.

При спекании на воздухе был получен однофазный феррит с параметром $8,452 \text{ \AA}$, т. е. значительно меньшим, что указывает на повышенное содержание кислорода в решетке по сравнению со стехиометрическим.

Восстановление феррита марганца водородом. Восста-

Рис. 1. Восстановление феррита марганца водородом при 500°



новление феррита марганца водородом проводилось в замкнутой аппаратуре с циркуляцией газа. Образующиеся водяные пары вымораживались в ловушке, охлаждаемой жидким газом. О скорости реакции судили по уменьшению давления водорода. Восстановление проводилось при 400 и 500° и начальном давлении водорода 400 мм .

Скорость восстановления феррита марганца вначале возрастает по мере восстановления, достигая максимального значения приблизительно при $30\text{--}40\%$ отнятия кислорода (рис. 1), после чего она начинает уменьшаться и процесс практически прекращается при отнятии от феррита 75% кислорода. Рентгеноструктурный анализ показывает, что при этом образец содержит металлическое железо и закись марганца.

Восстановление феррита марганца графитом. В качестве восстановителя применялся порошок графита, полученный дроблением ачесоновских электродов и прокаленный в вакууме при 1000° . Смесь из $0,3$ феррита и $0,2$ графита тщательно перемешивалась и помещалась в кварцевый стаканчик, подвешенный к пружине весов Мак-Бэна. Во время

ыта в реакционном пространстве поддерживался вакуум порядка 10^{-2} мм. скорости реакции судили по убыли в весе и по количеству выделившейся O_2 , которая улавливалась в ловушке, охлаждаемой жидким азотом.

С ростом процесса восстановления скорость уменьшается (рис. 2) и около 25% на кинетической кривой имеется отчетливо выраженный минимум. При дальнейшем восстановлении скорость несколько возрастает, а затем падает до нулевого значения к концу процесса. Феррит марганца восстанавливается графитом при 1000° полностью. Рентгеноструктурный анализ

образцов феррита, восстановленного до разной степени, показал, что шпинельная фаза обнаруживается только до 20% восстановления. На рентгенограмме образца, восстановленного на 20%, присутствуют лишь слабые линии, принадлежащие шпинельной фазе, и ярко выражены линии решетки типа NaCl. Возможными фазами с решеткой того типа могут быть закиси железа, марганца или их твердые растворы. Металлическая фаза на той стадии не обнаруживается. В образцах, восстановленных более 20%, присутствуют две фазы — закисная и металлическая. Параметры кристаллических решеток этих фаз не меняются с ростом процента восстановления, что указывает на наличие твердых растворов неизменной концентрации.

Так как содержание марганца в феррите по отношению к железу не превышает 35 ат. %, то согласно диаграмме состояния системы Mn — Fe (⁶) при 1000° устойчивым будет являться γ -твердый раствор. На рентгенограммах обнаруживается преобладающее количество γ -твердого раствора, который образуется в результате распада α -раствора при охлаждении.

Газообразные продукты реакции, выделяющиеся при восстановлении феррита марганца графитом, содержат в начальный момент около 90% CO_2 . По мере восстановления содержание двуокиси углерода снижается и после 25% восстановления в газообразных продуктах реакции присутствует только окись углерода.

Влияние добавок на восстановление феррита марганца графитом. В качестве добавок были испробованы углекислые соли калия и натрия. Добавка в количестве 1% от веса феррита тщательно растиралась совместно с ним и графитом. Восстановление проводилось по той же методике, что и без добавки. Добавки углекислого калия и натрия оказывают ускоряющее действие на процесс восстановления феррита марганца (рис. 2). Были проведены рентгенографические исследования твердых продуктов восстановления феррита марганца с добавкой K_2CO_3 . Фаза с решеткой типа шпинели, аналогичная исходному ферриту, присутствует в образце, восстановленном на 18,93%, и не обнаруживается при восстановлении 28,9%.

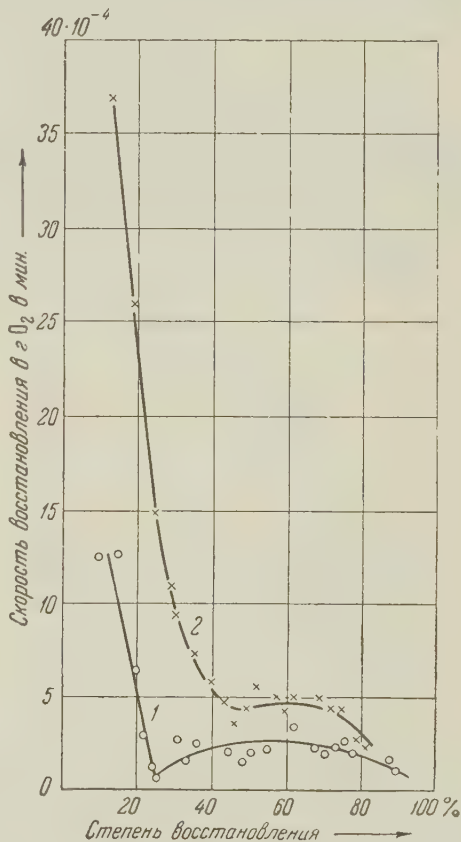


Рис. 2. Восстановление феррита марганца графитом: 1 — без добавки, 2 — с добавкой K_2CO_3 .

Во всех образцах обнаружена фаза с решеткой типа NaCl, соответствующая закисной фазе MeO . Параметр ее растет с увеличением процента восстановления, приближаясь к величине параметра решетки MnO , но не достигая его (рис. 3). При 89,9% решетка этой фазы сильно искажена и параметр решетки не определяется. Металлическую фазу удалось впервые заметить при 30% восстановления. Эта фаза имеет кубическую объемноцентрированную решетку типа $\alpha\text{-Fe}$, параметр которой вначале незначительно растет, а затем, достигнув значения 2,865 Å, остается постоянным, что свидетельствует о неизменной ее концентрации. В образце, восстановленном на 90%, обнаруживается γ -твердый раствор с параметром решетки 3,618 Å.

Исходя из изложенного выше экспериментального материала, механизм восстановления феррита марганца можно представить следующим. При отнятии кислорода на поверхности кристаллической решетки возникает избыток металлических ионов, которые, с одной стороны, могут диффундировать в глубь решетки феррита, с другой стороны, — образовывать металлическую фазу. Протекание того или иного процесса зависит от соотношения скоростей отнятия кислорода и реакционной диффузии.

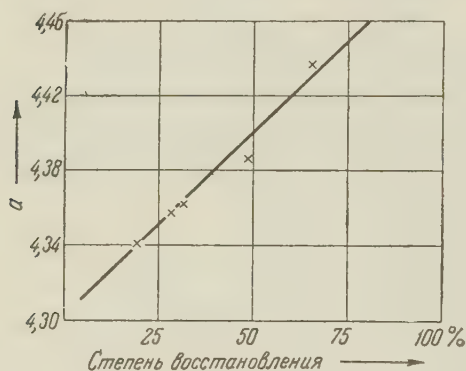


Рис. 3. Зависимость параметра решетки закисной фазы от степени восстановления

При восстановлении водородом скорость отнятия кислорода превышает скорость диффузии, так как процесс протекает при сравнительно низких температурах (400—500°). Образующиеся на поверхности ионы не успевают диффундировать в решетку феррита, часть из них образует зародыш металлической фазы. В металлическую фазу преимущественно переходят ионы железа, как менее прочно связанные с кислородом.

Ионы марганца, диффундируя в решетку, перестраивают ее в решетку типа NaCl, свойственную твердым растворам $\text{MnFe}_{1-x}\text{O}$. Последняя постепенно обогащается марганцем, приближаясь к решетке MnO . Дальнейшее восстановление MnO при этой температуре не происходит и процесс практически прекращается, когда от окисла отнимается 75% кислорода.

При восстановлении графитом в вакууме при температуре 1000° скорость отнятия кислорода соизмерима со скоростью диффузии. Металлические ионы успевают диффундировать в глубь шпинельной решетки и перестраивают ее в решетку типа NaCl. Металлическая фаза образуется лишь после окончания этой перестройки (т. е. после 25% восстановления) и представляет собой твердый раствор марганца в железе постоянной концентрации.

Добавки углекислых солей калия и натрия ускоряют процесс восстановления. Однозональность процесса, характерная для восстановления графитом (7, 8), исчезает, металлическая фаза появляется раньше, чем при восстановлении без добавок, т. е. до 25% восстановления. Металлическую фазу образуют преимущественно ионы железа, поэтому появляющаяся закисная фаза обогащается марганцем, о чем свидетельствует возрастание параметра решетки.

По мере дальнейшего восстановления марганец также переходит в металлическую фазу, образуя γ -твердый раствор, который при охлаждении распадается, и на рентгенограмме получаются линии α -фазы. С возрастанием концентрации марганца γ -фаза становится устойчивой и не распадается при охлаждении, поэтому при 90% восстановления на рентгенограмме обнаруживаются линии γ -фазы.

Таким образом, и в случае восстановления феррита марганца добавки щелочных металлов ускоряют стадию химического взаимодействия восстановителя с восстанавливаемым соединением, что связано с изменением электронного состояния решетки, благодаря внедрению в нее одновалентных ионов (⁹).

Институт металлургии
Уральского филиала Академии наук СССР

Поступило
14 III 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

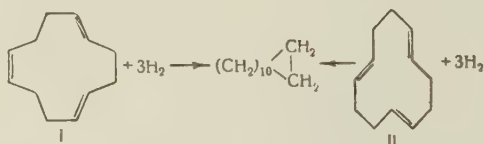
- ¹ A. H. Eschenfelder, J. Appl. Phys., **29**, № 3, 371 (1958). ² E. I. W. Verwey, M. G. Brugger, Zs. Kristallogr., **92**, 136 (1935). ³ H. H. Kedesdy, A. Tauber, J. Am. Ceram. Soc., **39**, 425 (1956). ⁴ G. Economos, J. Am. Ceram. Soc., **38**, № 8, 292 (1957). ⁵ Е. В. Гортен, УФН, **57**, 279 (1958). ⁶ F. W. Harrison, W. P. Osmond, R. W. Teale, Phys. Rev., **106**, 865 (1957). ⁷ В. И. Архаров, В. Н. Богословский и др., ДАН, **98**, 803 (1954); ЖФХ, **29**, 272 (1955). ⁸ В. Н. Богословский, М. Г. Журавлева, Г. И. Чуфаров, ДАН, **123**, 87 (1958). ⁹ М. Г. Журавлева, В. Н. Богословский, Г. И. Чуфаров, ДАН, **126**, 623 (1959).

Л. И. ЗАХАРКИН и В. В. КОРНЕВА

НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЦИКЛОДОДЕКАТРИЕНА-1,5,9

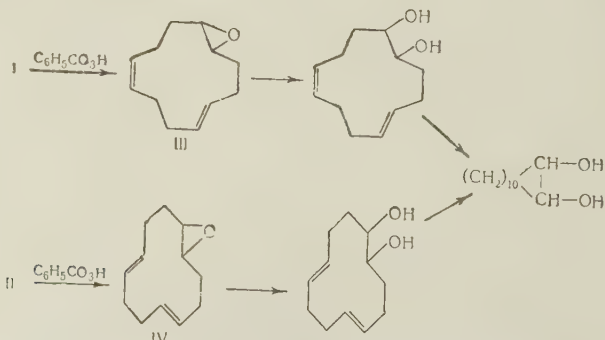
(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 25 I 1960)

При циклотримеризации бутадиена Вилке (¹, ²) были получены два изомера циклододекатриена-1, 5, 9, которым на основании и.-к. спектров было приписано строение *цис*-, *транс*-, *транс*-циклододекатриена-1, 5, 9 (I) и *транс*-, *транс*-, *транс*-циклододекатриена-1, 5, 9 (II). В настоящей работе нами изучены некоторые превращения этих изомеров циклододекатриена. Оба изомера гладко гидрируются при атмосферном давлении и комнатной температуре на Pt и Pd-катализаторах, а также на Ni Ренея, давая с количественным выходом циклододекан:



Гидрирование обоих изомеров практически протекает с одинаковой скоростью. Скорость гидрирования двойных связей I и II на Pd/CaCO₃ и Pd/BaSO₄ в спиртовом растворе почти одинакова. Скорость гидрирования двойных связей I и II на Ni Ренея в спиртовом растворе постепенно уменьшается.

При окислении перманганатом калия смеси продуктов гидрирования I полученной при поглощении 2 молей водорода на моль I, была выделена с 30% выходом 1,10-декандикарбоновая кислота. При действии пербензойной кислоты на I и II были получены соответствующие моноокисы. I образует жидкую окись (III), а II — кристаллическую окись (IV). Размыканием окисного кольца муравьиной кислотой с последующим гидролизом раствором щелочи были получены из III *цис*-, *транс*-циклододекадиен-5,9-*цис*-диол-1,2 и из IV получен *транс*-, *транс*-циклододекадиен-5,9-*цис*-диол-1, 2. Гидрирование обоих диолов приводит к известному циклододекан-*цис*-диолу-1, 2 (³):



Таким образом, эпексидирование *цис*-, *транс*-, *транс*-циклододекатриена проходит избирательно, приводя к *транс*-окиси III. Восстановлением двойных

ых связей III был получен транс-эпоксидциклододекан, давший при разрывании окисного кольца циклододекан-цис-диол-1,2.

Было изучено бромирование обоих изомеров. Наилучшие результаты были получены при бромировании в растворе ледяной уксусной кислоты. При действии трех молей брома на моль I образуется, по-видимому, смесь различных геометрических изомеров гексабромциклододекана, из которой удалось выделить кристаллический гексабромид с т. пл. 194—195°. При действии брома на II был выделен из смеси гексабромциклододекана с т. пл. 77—178°. I и II дают с азотнокислым серебром кристаллические комплексы состава $C_{12}H_{18} \cdot AgNO_3$.

Экспериментальная часть

При прибавлении цис-, транс-, транс-циклододекатриена к спиртовому раствору азотнокислого серебра получен кристаллический аддукт с т. пл. 66—167° (из спирта).

Найдено %: C 43,62; 43,57; H 5,58; 5,45
 $C_{12}H_{18}AgNO_3$. Вычислено %: C 43,39; H 5,42

При прибавлении транс-, транс-, транс-циклододекатриена к спиртовому раствору азотнокислого серебра получен аддукт с т. пл. 198—199° (из спирта, разлагается)

Найдено %: C 42,92; 42,93; H 5,37; 5,47
 $C_{12}H_{18}AgNO_3$. Вычислено %: C 43,39; H 5,42

Гидрирование: циклододекатриена-1,5,9. а) 20 г цис-, транс-, транс-циклододекатриена в 50 мл этилового спирта прогидрированы над 0,4 г 5% $Pd/BaSO_4$ при атмосферном давлении и комнатной температуре; получено 19,2 г циклододекана, т. пл. 60—61° (из спирта); 20 г цис-, транс-, транс-циклододекатриена в 50 мл этилового спирта прогидрированы над 2 г Ni Ренея при атмосферном давлении и комнатной температуре; получено 18,7 г циклододекана, т. пл. 60—61° (из спирта); литературные данные (4): т. пл. 60—61°; в) 320 г цис-, транс-, транс-циклододекатриена в 150 мл этилового спирта прогидрированы в 2-литровом автоклаве над 20 г Ni Ренея при давлении водорода 100 атм. и комнатной температуре; получено 320 г циклододекана.

Аналогично протекает гидрирование транс-, транс-, транс-циклододекатриена.

1,10-декандикарбоновая кислота. 50 г I в 100 мл этилового спирта прогидрированы над 20 г 1% $Pd/CaCO_3$ до поглощения 4,8 л водорода. Получено 50 г смеси гидрированных продуктов. К 15 г этой смеси в 150 мл воды постепенно прибавлен при 25—30° раствор 38,2 г $KMnO_4$ в 725 мл воды. Через 2 часа двуокись марганца отфильтрована, фильтрат упарен до 200 мл и подкислен соляной кислотой. Выпавший осадок отфильтрован и перекристаллизован из воды. Получено 6,1 г 1,10-декандикарбоновой кислоты, т. пл. 126—127°. Литературные данные (5), т. пл. 126,5—127°.

Эпоксидирование цис-, транс-, транс-циклододекатриена. К раствору пербензойной кислоты (из 100 г перекиси бензоила) в хлороформе постепенно прибавлено при 0° 50 г I. Раствор ставлен при 0° на 2 часа и затем на 12 час. при 20°. Хлороформенный раствор промыт разбавленным раствором едкого натра, водой и высушен над хлористым кальцием. При перегонке в вакууме получено 22,5 г моноэпоксида, т. кип. 100—101° при 3 мм, n_D^{20} 1,5038; d_4^{20} 0,9743.

Найдено %: C 81,07; 81,00; H 10,20; 10,01
 $C_{12}H_{18}O$. Вычислено %: C 80,89; H 10,11

Цис-, транс-циклододекадиен-цис-диол-1, 2. 10 эпоксида из предыдущего опыта растворены в 30 мл 96% муравьиной кислоты. Реакция идет с саморазогреванием. После нагревания 30 мин. при 45—55° муравьиная кислота отогнана в вакууме, к остатку прибавлен раствор 15 г едкого натра в 25 мл воды и 5 мл спирта. Смесь при перемешивании нагрета в течение часа при 60—70°. После охлаждения добавлена вода, твердый осадок диола отфильтрован, промыт водой и высушен. Получено 9,8 г диола, т. пл. 159—159,5° (из спирта + бензол)

Найдено %: С 73,39; 73,30; Н 10,05; 10,12
 $C_{12}H_{20}O_2$. Вычислено %: С 73,47; Н 10,20

1 г диола в 10 мл этилового спирта прогидрированы над 0,2 Pd/BaSO₄. Получено 1 г циклододекан-цис-диола-1, 2, т. пл. 159—160° (водный спирт). Литературные данные (3): т. пл. 159—160°.

Эпоксидирование транс-, транс-, транс-циклододекатриена. К раствору пербензойной кислоты (из 25 г переоксид бензоила) в хлороформе прибавлено при 0° 14 г II. Раствор оставлен при 0° на 2 часа и при 20° на 12 час. Хлороформенный раствор промыт разбавленным раствором едкого натра, водой и высушен над хлористым кальцием. При перегонке в вакууме получено 4,8 г эпоксида, т. кип. 100—101° при 3 мм, т. пл. 31—32° (из петролейного эфира).

Найдено %: С 80,72; 80,53; Н 10,20; 9,98
 $C_{12}H_{18}O$. Вычислено %: С 80,89; Н 10,11

Транс-, транс-циклододекадиен-цис-1, 2-диол. 0,9 г эпоксида из предыдущего опыта растворены в 10 мл 96% муравьиной кислоты и нагреты при 45—55° в течение 2 час. Муравьиная кислота отогнана в вакууме, остаток обработан 15 мл 40% раствора едкого натра при 50—60°. После разбавления водой твердый осадок диола отфильтрован, промыт водой и высушен. Получено 0,8 г диола, т. пл. 130—131° (из спирта + бензол).

Найдено %: С 73,39; 73,30; Н 10,05; 10,12
 $C_{12}H_{20}O_2$. Вычислено %: С 73,47; Н 10,20

При гидрировании 0,5 г диола в 10 мл этилового спирта с 0,2 г Pd/BaSO₄ получено 0,5 г циклододекан-цис-диола-1, 2, т. пл. 160°.

Транс-эпоксициклододекан. 8,6 г транс-эпокси-цис-транс-циклододекадиена в растворе 40 мл метанола прогидрированы 3,2 г 1% Pd/CaCO₃ до поглощения вычисленного количества водорода. При перегонке в вакууме получено 5,3 г транс-эпоксициклододекана, т. кип. 100—102° при 3 мм, n_D^{20} 1,4775; d_4^{20} 0,9424.

Найдено %: С 79,45; 79,56; Н 11,97; 12,11
 $C_{12}H_{22}O$. Вычислено %: С 79,12; Н 12,08

При обработке полученного эпоксида муравьиной кислотой, а затем раствором едкого натра, как описано выше в аналогичных опытах, получен циклододекан-цис-диол-1, 2, т. пл. 160°.

Бромирование цис-, транс-, транс-циклододекатриена. К раствору 16 г I в 30 мл уксусной кислоты при перемешивании при 10—12° постепенно прибавлено 44 г брома. При этом постепенно выпадал мелкокристаллический осадок, который был отфильтрован и промыт уксусной кислотой. Получено 14 г продукта с т. пл. 148—156°. После перекристаллизации из бензола получены два бромиды: гексабромциклододекан с т. пл. 194—195°.

Найдено %: С 22,66; 22,88; Н 2,84; 2,86; Br 74,54; 74,51
 $C_{12}H_{18}Br_6$. Вычислено %: С 22,42; Н 2,80; Br 74,76

тетрабромид с т. пл. 162—163°:

Найдено %: С 29,91; 29,71; Н 3,83; 3,57; Br 66,79; 66,43
 $C_{12}H_{18}Br_4$. Вычислено %: С 29,87; Н 3,73 Br 66,39

Из растворенной в уксуснокислом маточнике смеси бромидов, представляющей собой вязкое масло, неперегоняющееся без разложения в вакууме, не удалось выделить других кристаллических соединений.

Бромирование транс-, транс-, транс-циклодекатриена. К раствору 27 г II в 80 мл уксусной кислоты при перемешивании постепенно прибавлено 80 г брома при 12—15°. В конце бромирования температура поднята до 35—40°. Полученный раствор вылит в воду, выпавший твердый осадок отфильтрован и промыт водой. Для удаления воды бромид растирают с метанолом, затем с этанолом, фильтруют и сушат на воздухе. Получено 100 г сухого продукта, который при перекристаллизации из смеси бензола и этанола дал 37 г гексабромциклодекана. Остальной продукт — мажущийся остаток, который не удалось закристаллизовать. Полученный гексабромциклодекан имел т. пл. 177—178° (из уксусной кислоты).

Найдено %: С 22,54; 22,67; Н 2,84; 2,86; Br 74,71; 74,64
 $C_{12}H_{18}Br_6$. Вычислено %: С 22,42; Н 2,80; Br 74,76

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
21 I 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ G. Wilke, *Angew. Chem.*, **69**, 397 (1957). ² G. Wilke, M. Kröner, *Angew. Chem.*, **71**, 574 (1959). ³ V. Prelog, M. Speck, *Helv. chim. Acta*, **38**, 1786 (1955). ⁴ L. Ruzicka, M. Stoll et al., *Helv. chim. Acta*, **13**, 1152 (1930). ⁵ B. Walker, J. Lumsden, *J. Chem. Soc.*, **1901**, 79, 1191.

А. К. ЗЕФИРОВА, Н. Н. ТИХОМИРОВА и А. Е. ШИЛОВ
О СТРОЕНИИ НЕКОТОРЫХ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
АЛЮМИНИЙАЛКИЛОВ С ПРОИЗВОДНЫМИ ТИТАНА (IV)

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 1 II 1960)

Недавно мы сообщали ⁽¹⁾ о спектрах электронного парамагнитного резонанса продуктов взаимодействия триизобутилалюминия с дициклопентадиенилтитандихлоридом. Дальнейшее исследование позволило обобщить наблюдавшиеся закономерности на другие соединения и сделать некоторые выводы о строении продуктов реакции. Было исследовано взаимодействие

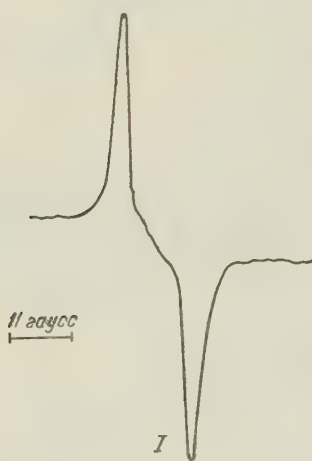


Рис. 1

алюминийалкилов и алюминийарилы: $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$; $\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$; $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_3\text{H}_7)_3$; $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$; $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$; $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ с производными титана (IV) $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$; $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiBr}_2$; $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiI}_2$.

При соотношении реагентов 1 : 1 в растворе толуола во всех случаях были получены очень сходные сигналы э. п. р. с g -фактором, равным 1,975. При низких концентрациях реагентов (меньше $1 \cdot 10^{-3}$ М/л) сигналы имеют характерный вид (рис. 1), что можно объяснить наличием неразрешенной сверхтонкой структуры. Изучение спектров э. п. р. при других соотношениях Al/Ti показало, что все алюминийалкилы и алюминийарилы можно разделить на группы. При увеличении отношения Al/Ti в случае $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$, $\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{AlCl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ сигналы (рис. 1) заметно не изменяются, в то время как в случае $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_3\text{H}_7)_3$, $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ образуются новые сигналы с хорошо разрешенной сверхтонкой структурой. В этих последних

системах при изменении $\text{Al} : \text{Ti}$ от 1 : 1 до $\sim 20 : 1$ происходит переход сигнала I (рис. 1) в сигнал II (рис. 2а), который представляет собой дублет с g -фактором, равным 1,985. При увеличении отношения $\text{Al} : \text{Ti}$ до $\sim 50 : 1$ и выше происходит дальнейшее изменение сигнала II в сигнал III с g -фактором 1,988, состоящий из восьми компонент (рис. 3а). Форма сигнала II и III не зависит от природы алкила для алюминийалкилов второй группы и от природы атома галогена для галогенидов титана.

Переход $\text{I} \rightarrow \text{II} \rightarrow \text{III}$ наблюдался как при увеличении концентрации AlR_3 при постоянной концентрации $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$, так и при уменьшении концентрации $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ при постоянной концентрации алюминийалкила. Такое влияние соотношения реагентов делало естественным предположение, что в состав алкилов алюминия входят какие-то одинаковые добавки, количества которых при увеличении отношения $\text{Al} : \text{Ti}$ становятся сравнимыми с количествами производного титана и которые образуют с ним новые комплексы.

Таковыми добавками могут быть гидриды, как известно, легко образующиеся при получении $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_3\text{H}_7)_3$, $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ и отсутствующие в случаях $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$, $\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$.

Для проверки этой гипотезы был синтезирован $\text{AlH}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2$ и изучено его взаимодействие с $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$. При соотношении $\text{Al} : \text{Ti}$, равном 1, вновь наблюдался сигнал типа I, но уже при соотношениях 2 : 1 и 3 : 1 были получены сигналы II и III. Это не оставляет сомнения в участии гидридов алюминия в образовании комплексов, ответственных за сигналы II и III. Дублет II можно тогда объяснить расщеплением на атоме водорода в комплексе, содержащем одну молекулу $\text{AlH}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2$.

Сигнал III является более сложным. Как можно видеть из рис. 3а, он состоит из 6 линий примерно одинаковой интенсивности и двух линий с интенсивностью в 3—4 раза меньшей.

Как мы уже указывали ⁽¹⁾, эта сверхтонкая структура может быть объяснена за счет распределения спиновой плотности неспаренного электрона между атомом Al и двумя атомами H. Теперь это находит естественное объяснение в том, что в молекулу продукта реакции входят два атома H из двух молекул гидрида алюминия.

Дальнейшим подтверждением участия гидридного водорода в образующихся комплексах явились опыты с дейтерированным диизобутилалюминийгидридом состава $\text{AlD}[\text{CH}_2\text{CD}(\text{CH}_3)_2]_2$. Э. п. р.-спектры продуктов реакции этого соединения с $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$, соответствующие сигналам II и III, приведены на рис. 2б и 3б. Можно видеть, что замещение водорода на дейтерий приводит к почти полному исчезновению сверхтонкой структуры в обоих случаях.

Ядерный момент атома D в 3,2 раза меньше, чем ядерный момент протона, а число линий в случае D должно быть больше ввиду различия спинов ядер H и D (для H $I = 1/2$; для D $I = 1$). Это должно приводить к размазыванию сверхтонкой структуры, что и наблюдается на опыте.

На основании этих и литературных данных можно сделать некоторые выводы о строении образующихся комплексов.

В результате рентгеноскопического анализа Натта и др. ⁽²⁾ пришли к выводу, что продукт реакции $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ с $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ представляет собой соединение со структурой



в которой 2 атома хлора играют роль мостиковых связей между титаном и алюминием. Такое соединение содержит неспаренный электрон ⁽³⁾ и, по-видимому, ответственно за наблюдаемый нами сигнал I. Подобное соединение получается, очевидно, и при взаимодействии $\text{AlH}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2$ с $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ при соотношении компонентов 1 : 1, так как при этом наблюдается выделение водорода и состав образуемого соединения, его видимый спектр и спектр э. п. р. соответствуют соединению А.

При дальнейшем прибавлении $\text{AlH}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2$ не происходит выделения газов, но спектр э. п. р. и цвет раствора меняются. Это можно объяс-

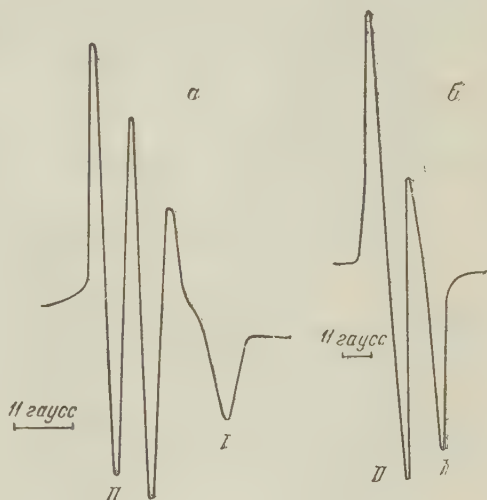
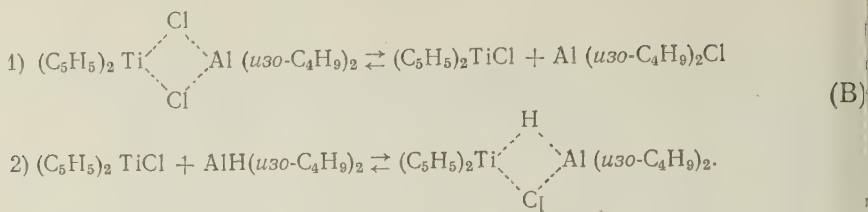


Рис. 2

нить следующими реакциями комплекса А:



Соединение В содержит в мостиковой связи вместо хлора водород, расщепление на котором и приводит к образованию дублета в сигнале II. Дальнейшее замещение по сходному механизму приведет к образованию соединения с двумя мостиковыми связями через атомы H:

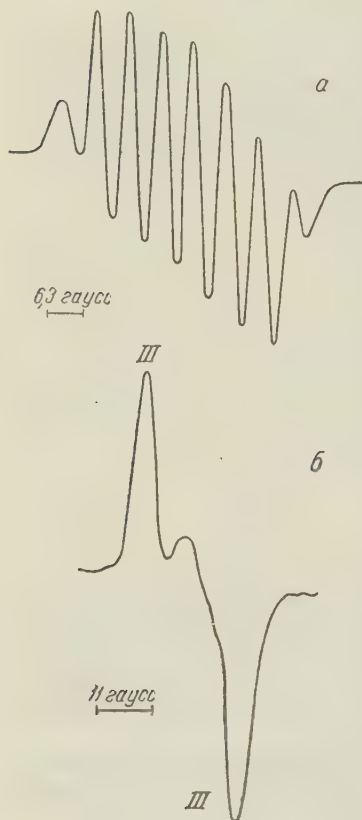
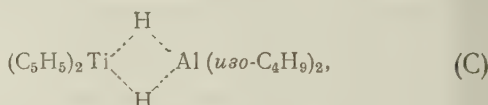


Рис. 3



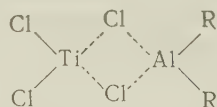
которое ответственно за сигнал III.

Наблюдаемый сдвиг g -фактора от I к III указывает на то, что меняется характер орбиты, на которой находится неспаренный электрон. По-видимому, при этом переходе увеличивается спиновая плотность неспаренного электрона на атоме алюминия.

Реакции образования комплексов В и С равновесны, так как прибавление избытка $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ приводит к обратному переходу сигнала III в сигнал II.

Возможно, что сходные продукты образуются в случае нерастворимых систем $\text{AlR}_3 + \text{TiCl}_4$, где отсутствие сверхтонкой структуры наблюдавшегося спектра э. п. р. ⁽⁴⁾ не дало возможности сделать вывода о строении комплексов.

Для этих систем можно предполагать образование структуры:



Однако в этом случае соединения такого типа играют роль промежуточных продуктов, так как их диссоциация на AlR_2Cl и TiCl_3 , который выпадает в осадок, очевидно, проходит практически нацело. Это находится в соответствии с тем фактом, что в системе $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3 - \text{TiCl}_4$ сигнал э. п. р. видимый при комнатной температуре, постепенно исчезает.

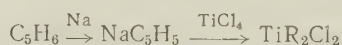
Большой интерес представляет выяснение каталитической активности наблюдаемых комплексов. Мы обнаружили, что растворы комплексов соответствующие сигналам I, II, III, полимеризуют этилен с образованием полиэтилена. В процессе полимеризации э. п. р. спектры раствора изменяются соответственно переходу $\text{III} \rightarrow \text{II} \rightarrow \text{I}$. Дальнейшее изучение этого интересного факта, возможно, позволит подойти к механизму инициирования каталитической полимеризации.

Экспериментальная часть

$\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ готовился длительным кипячением CH_3I со сплавом Al (40%) и Mg (60%) и последующей очисткой продукта двойной перегонкой в вакууме (т. пл. 15°). $\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ и $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_3\text{H}_7)_3$ готовились через ртутноорганические соединения по схеме:



Очистка $\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ осуществлялась двойной перекристаллизацией из ксилола (т. пл. 235°). Очистка $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_3\text{H}_7)_3$ осуществлялась двойной перегонкой в вакууме (т. кип. $40-42^\circ/1$ мм). $\text{AlH}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2$ и $\text{AlD}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_8\text{D})_2$ готовились нагреванием $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ и $\text{Al}[\text{CH}_2\text{CD}(\text{CH}_3)_2]_3$ при 140° в течение 2 час. с откачкой образующегося изобутилена; продукты очищались двойной перегонкой в вакууме (т. кип. $118^\circ/1$ мм). $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ получался по схеме



и очищался перекристаллизацией из хлороформа и толуола. Диэтилалюминийхлорид получался по реакции



и очищался перегонкой в вакууме (т. кип. $96^\circ/1$ мм).

Методика эксперимента. Все операции с алюминийалкилами производились в специальном ящике в атмосфере аргона, очищенного от следов влаги и кислорода.

Спектр поглощения компонентов в видимой области снимался на спектрофотометре СФ-4. Спектры электронного парамагнитного резонанса снимались на спектрометре ЭПР-2 ИХФ с высокочастотной модуляцией магнитного поля.

Авторы выражают благодарность чл.-корр. АН СССР В. В. Воеводскому за постоянный интерес к работе и ценную дискуссию, а также признательность сотрудникам Института элементоорганических соединений АН СССР О. П. Охлобыстину и В. В. Гавриленко за синтез $\text{Al}[\text{CH}_2\text{CD}(\text{CH}_3)]_3$ и советы по металлоорганическому синтезу.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
29 I 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Е. Шилов, А. К. Зефирова, Н. Н. Тихомирова, ЖФХ, 33, 2114 (1959). ² G. Natta, P. Corradini, I. Bassi, J. Am. Chem. Soc., 80, 755 (1958). ³ D. S. Breslow, N. R. Newburg, J. Am. Chem. Soc., 79, 5072 (1957). ⁴ А. Е. Шилов, Н. Н. Бубнов, Изв. АН СССР, ОХН, 1958, № 3.

И. И. КОРНИЛОВ, Л. И. ПРЯХИНА и О. В. ОЖИМКОВА

ВЛИЯНИЕ ФАКТОРА ВРЕМЕНИ НА ХАРАКТЕР ДИАГРАММЫ СОСТАВ — ЖАРОПРОЧНОСТЬ СПЛАВОВ ПЯТИКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ Ni — Cr — W — Ti — Al

(Представлено академиком И. П. Бардиным 20 XII 1959)

Никель способен со многими элементами образовывать твердые растворы и металлические соединения. Кристаллохимические реакции в никелевых сплавах, вследствие отсутствия полиморфизма, сводятся лишь к процессам образования соединений Курнакова из твердых растворов и превращениям пересыщенных твердых растворов. Со многими металлами (Cr, Mo, W, V, Nb, Ti, Al, Be и др.) никель образует ограниченные твердые растворы

с переменной растворимостью по температуре. Обычно при понижении температуры растворимость компонентов в никеле понижается. Это создает благоприятные условия для получения никелевых твердых растворов как простого, так и сложного состава в пересыщенном состоянии и последующих процессов образования избыточных фаз и дисперсионного упрочнения.

Изучению вопросов влияния времени протекания кристаллохимических реакций на жаропрочность никелевых сплавов посвящены работы многих исследователей (1-8).

Большинство авторов рассматривало вопросы влияния времени кристаллохимических реакций на изменение жаропрочности одного состава сплава. Представляло интерес исследование одновременного влияния состава и длительного времени превращения на жаропрочность сплавов металлических систем. Для решения этой задачи нами изучена ползучесть сплавов одного из разрезов пятикомпонентной системы Ni — Cr — W — Ti — Al с переменным содержанием Al от 0 до 7,9% (за счет содержания Ni) и при постоянном содержании Cr, W и Ti.

Диаграмма состояния изученного разреза представлена на рис. 1.

До испытания на ползучесть образцы подвергались следующей термической обработке: нагрев до 1150° С, выдержка 7 час., охлаждение на воздухе. После такого рода гомогенизации сплавы до 5,1% алюминия показывают структуру пятикомпонентных твердых растворов с небольшим количеством избыточной фазы γ' , выделившейся в результате охлаждения на воздухе. Выше этого содержания алюминия появляется эвтектика, состоящая из твердого раствора γ и фазы γ' .

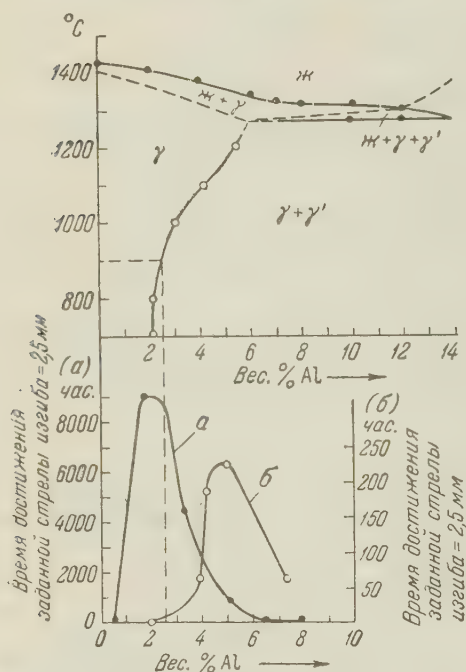


Рис. 1. Диаграмма состояния и состав — жаропрочность сплавов одного разреза пятикомпонентной системы Ni — Cr — W — Ti — Al при 900°С

Испытание на ползучесть сплавов этого разреза проведено центробежным методом на 3—4 параллельных образцах. Температура была выбрана 50° и начальное напряжение 6 кг/мм².

Выбранное напряжение, как показало исследование, для ряда составов обеспечивало изучение деформации сплава в течение длительного времени 10 000 и более часов. К настоящему времени испытания доведены до 10 000 час. и будут продолжены до 25 000 и более часов.

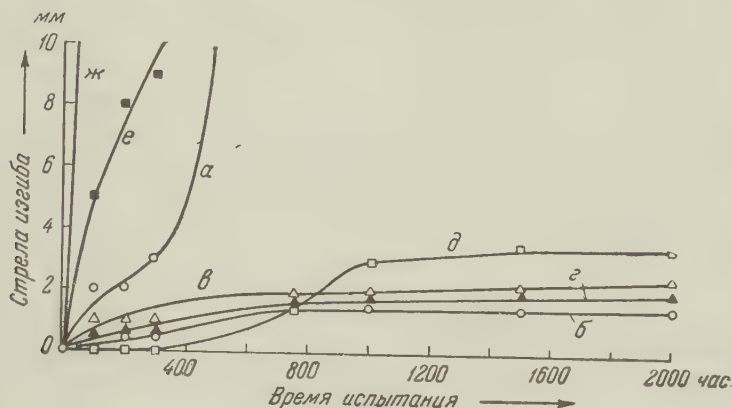


Рис. 2. Кривые ползучести сплавов системы Ni — Cr — W — Ti — Al за 2000 час.

В качестве характеристики ползучести принималась величина стрелы прогиба образцов в процессе деформации.

Для более подробного анализа кривых ползучести в зависимости от времени деформации и состава представим их на диаграммах, одна из которых (рис. 2) более подробно характеризует процесс ползучести различных составов сплавов до 2000 час. деформации, а вторая (в меньшем масштабе времени) (рис. 3) — до 10 000 час.

Рассмотрение кривых, приведенных на рис. 2, показывает, что сплавы высоким содержанием алюминия (6,5 и 7,9%), составы которых располагаются в области совместной кристаллизации γ -твердого раствора и эвтектики, оказались нежаропрочными. Они в этих условиях быстро деформируются: сплав с 7,9% Al (кривая ж, рис. 2, 3) снят с испытания по истечении 400 час. и достижении стрелы изгиба 60 мм, а сплав с 6,5% Al снят по истечении 2500 час. со стрелой изгиба 59 мм (кривая е, рис. 2, 3). Большую скорость деформации имеет сплав с 0,5% Al, снятый по истечении 750 час. со стрелой изгиба 60 мм, отвечающий разбавленному твердому раствору (кривая а, рис. 2, 3). Кривые ползучести этих трех сплавов характеризуются быстрым возрастанием стрелы изгиба по времени. Сплавы, расположенные в области концентрированных и пересыщенных твердых растворов (от 1,8 до 5,1% Al), резко отличаются по своей высокой жаропрочности от первых двух составов гетерогенных сплавов с эвтектической составляющей и третьего состава, разбавленного твердого раствора.

Весьма показательным является то, что сплав с 5,1% Al (максимально пересыщенный) в начальной стадии (до 300—400 час.) почти не деформируется (кривая д, рис. 2). За указанный период испытания сплав этого состава, очевидно, успевает только подвергнуться первой стадии дисперсионного распада пересыщенного твердого раствора с максимальным упрочнением последнего. Начиная с 300—400 час. этот сплав подвергается ускоренной ползучести, что, по-видимому, отвечает началу процесса коагуляции реакции распада твердого раствора.

За период с 400 до 1000 час. наблюдается наибольшая скорость ползучести и за это время стрела изгиба от почти нулевого значения достигает 3,5 мм. Сплавы с содержанием алюминия 1,8 (б), 2,8 (в) и 3,4% (з) при этих

условиях деформируются ускоренно в начальной стадии за первые 100—200 час. и после этого с равномерной и малой скоростью вплоть до 2000 часов.

Таким образом, по этим кривым можно считать, что за небольшой период времени деформации (до 300—400 час.) наиболее жаропрочным является

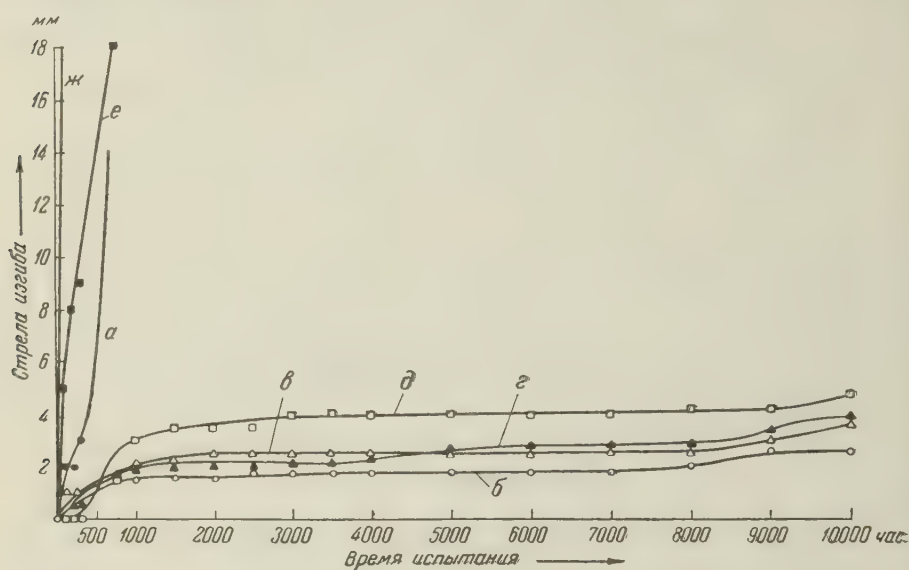


Рис. 3. Кривые ползучести сплавов системы Ni — Cr — W — Ti — Al за 10 000 час.

сплав с максимальным пересыщением (с 5,1% Al), а по мере увеличения времени выше 700—800 час. наиболее жаропрочными становятся сплавы с меньшей степенью пересыщения (3,4; 2,8 и 1,8% Al), расположенные вблизи границы предельной растворимости алюминия. Из последних трех составов сплав с 1,8% Al по своей микроструктуре характеризуется чисто полиэдрической структурой и отличается наименьшей скоростью ползучести.

Дальнейшее увеличение времени испытания на ползучесть до 10 000 не меняет общего характера изменения кривых ползучести для разных составов сплавов, за исключением двух составов с 2,8 и 3,4% Al.

Большой величиной стрелы изгиба и в этом случае (см. рис. 3) отличается сплав с 5,1% Al (кривая д) и наименьшей — сплав с 1,8% Al (кривая б). Самым интересным является то, что сплавы с содержанием Al 2,8% (кривая в) и 3,4% (г) по величине стрелы изгиба за все время испытания располагаются в промежутках между составами сплавов 5,1% и 1,8% Al, но по истечении 5000 час. значение стрелы изгиба сплава с 3,4% Al становится более, чем сплава с 2,8% Al. Сплав с 2,8% Al представляет менее пересыщенный твердый раствор, чем сплав с 3,4% Al. И в этом случае за счет большого пересыщения в сплаве с 3,4% Al быстрее проходит коагуляция избыточной фазы, вызывающей ускорение ползучести.

По данным стрелы изгиба (равной 2,5 мм) образцов сплавов за время деформации в течение 10 000 час. построена диаграмма состав — жаропрочность при 900° и напряжении 6 кг/мм² (см. рис. 1, кривая а).

Она показывает, что максимальным временем достижения (или максимальной жаропрочностью) обладают сплавы с содержанием 1,8—2,8% Al, расположенные вблизи границы предельного насыщения, с почти однородной структурой твердого раствора или с небольшой степенью их гетерогенизации. По мере увеличения степени пересыщения твердого раствора (сплавы с 3,4 и 5,1% Al) — сильной гетерогенизации структуры с образованием эвтектических смесей жаропрочность сплавов последовательно и значительно снижается. Также низкие значения жаропрочности показывают разбавленные твердые растворы (сплав с 0,5% Al). Если сопоставить эту

диаграмму состав — жаропрочность с полученной нами ранее диаграммой состав — жаропрочность сплавов этой системы за сравнительно короткое время испытания (до 200—300 час.), но при большем напряжении, то выявляется существенная разница. Она заключается в значительном смещении правого положения максимума жаропрочности на диаграмме состав — жаропрочность, полученной в результате кратковременного испытания на жаропрочность. На рис. 1 б приводится диаграмма для времени деформации 50 час. при 900° и напряжении 8 кг/мм². Рис. 1 б показывает, что область максимальной жаропрочности отвечает составам сплавов, содержащих 5—5,5% Al, т. е. составам сплавов с максимальной степенью пересыщения твердого раствора.

Более низкие значения жаропрочности при этом получаются как в области разбавленных, менее насыщенных твердых растворов, так и сплавов со структурой твердого раствора с эвтектикой.

Объяснения такому роду смещения области максимума жаропрочности сплавов на диаграмме состав — жаропрочность при кратковременных (порядка сотен часов) и длительных (до 10 000 час.) испытаниях следует искать во влиянии фактора времени на процессы физико-химического превращения и изменение структуры сплавов за время испытания.

В условиях кратковременного испытания на жаропрочность сплавы с максимальным пересыщением имеют наибольшую прочность, вследствие больших внутренних напряжений в решетке твердого раствора. Первая стадия распада подобных пересыщенных твердых растворов, вызывая лишь образование атомных группировок, обогащенных компонентами, и выделение избыточной фазы в мелкодисперсном состоянии, обеспечивает сохранение упрочненного состояния сплава, за это сравнительно короткое время. Этот эффект упрочнения становится меньше в области менее пересыщенных растворов и в области образования эвтектических смесей при кристаллизации. Они отсутствуют в составах разбавленных твердых растворов. В силу различного влияния фактора времени, связанного с различным характером кристаллохимической реакции, при продолжительных процессах испытания на ползучесть фактор упрочнения переходит в свою противоположность. Процесс упрочнения заменяется разупрочнением сплавов. Это разупрочнение по времени идет тем интенсивнее, чем больше степень пересыщения твердого раствора и чем больше время испытания. В последнем случае в значительной степени разыгрываются диффузионные процессы. Образование избыточной фазы с последующей ее коагуляцией приводит к снижению жаропрочности. Таким образом, максимумы жаропрочности при длительных условиях испытания перемещаются в области менее пересыщенных твердых растворов, обладающих большей термической стабильностью и меньшей склонностью к распаду и коагуляции избыточной фазы в процессе длительного действия напряжения.

Настоящее исследование показало, что максимумы жаропрочности на изотермических диаграммах состав — жаропрочность являются подвижными не только в зависимости от фактора температуры, как было ранее установлено (⁹), но и от фактора времени.

Институт металлургии им. А. А. Байкова
Академии наук СССР

Поступило
10 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ N. F. Mott, F. R. N. Abarro, Conference on Strength of Solids Dislocation Theory and Transient Creep. Phys. Soc. London, 1948. ² R. Nordheim, N. Grant, J. Metals, 6, № 2, sect. 2, 211 (1954). ³ Л. И. Пряхина, О. В. Ожимкова, Сборн. Исследования по жаропрочным сплавам, Изд. АН СССР, 1956. ⁴ W. Beteridge, A. Franklin, J. Inst. Metals, 85, № 11, 473 (1956—1957). ⁵ С. Т. Кишкин, А. А. Клипин, А. М. Сулима, Металловед. и обр. металлов, № 6, 18 (1958). ⁶ В. З. Цейтлин, Г. Г. Морозова, Металловед. и обр. металлов, № 1, 30 (1958). ⁷ W. C. Bigelow, J. A. Amy, L. O. Brockway, Trans. Met. Soc. A.I.M.E., 212, № 4, 543 (1958). ⁸ М. В. Приданцев, К. А. Ланская, Стали для котлостроения, 1959. ⁹ И. И. Корнилов, Л. И. Пряхина, Изв. АН СССР, ОТН, № 9, 85 (1954).

А. П. КРЕШКОВ, Л. Н. БЫКОВА и Н. А. МХИТАРЯН

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ТИТРОВАНИЯ КИСЛОТ ЧЕТВЕРТИЧНЫМИ АММОНИЕВЫМИ ОСНОВАНИЯМИ

(Представлено академиком И. В. Тананавым 25 XII 1959)

Анализ слабых и очень слабых кислот и их смесей представляет большие трудности. Эти трудности легко можно преодолеть путем титрования кислот в неводных растворах ^(1,2). Преимущества титрования в неводных средах достаточно хорошо освещены в литературе ⁽³⁾. В настоящее время методы титрования разнообразных веществ в неводных средах получили широкое применение в практике научно-исследовательских и заводских лабораторий ⁽⁴⁻⁶⁾.

Нами разработан потенциометрический метод титрования сильных, слабых и очень слабых кислот в неводных средах, позволяющий определять

Таблица 1

Результаты количественного определения
некоторых индивидуальных кислот

Определяемое вещество	Взято, г	Найдено, г	Ошибка относи- тельная, %
α -Нафтол	0,0303	0,0308	+1,7
β -Нафтол	0,0205	0,0209	+1,9
Пальмитиновая кислота	0,1101	0,1114	+1,1
Стеариновая кислота	0,0493	0,0496	+0,5
Олеиновая кислота	0,1697	0,1715	+1,0
<i>o</i> -Нитрофенол	0,0432	0,0439	+1,6
<i>n</i> -Нитрофенол	0,0528	0,0532	+0,7
2,4-Динитрофенол	0,0371	0,0370	-0,3
2,5-Динитрофенол	0,0169	0,0169	0,0
2,6-Динитрофенол	0,0531	0,0527	-0,8
2,4,6-Тринитрофенол	0,0635	0,0633	-0,3

не только индивидуальные кислоты, но и их бинарные и многокомпонентные смеси. Ярким примером того, каких результатов можно достичь, применяя метод дифференцированного определения кислот в неводных растворах, является титрование пятикомпонентных смесей кислот, например: хлорной, соляной, трихлоруксусной, уксусной кислот и β -нафтола.

Экспериментальная часть

Объектом нашего исследования служили разнообразные кислоты и их смеси: 1) очень сла-

бые кислоты, константы диссоциации которых настолько незначительны, что их невозможно титровать в водной среде; 2) нерастворимые в воде кислоты, которые можно титровать только в среде неводных растворителей; 3) смеси слабых и очень слабых кислот, дифференцированное титрование которых неосуществимо в водном растворе вследствие нивелирующего эффекта воды.

Было найдено, что лучшими дифференцирующими растворителями для определения слабых и очень слабых кислот и их смесей являются кетоны, и в особенности метилэтилкетон. В качестве титранта применялся бензольно-метанольный раствор гидроокиси тетраэтиламмония (5 : 1), титр которого устанавливают по х. ч. бензойной кислоте. Титрование велось в токе азота, изменение потенциала замерялось на потенциометре ЛП-5 со стеклянным и каломельным электродами.

Титрование очень слабых кислот. В качестве слабых очень слабых органических кислот мы титровали: фенол, *m*-, *o*- и *p*-крей, тимол, гидрохинон, резорцин, рогаллол, α - и β -нафтолы и т. п. назанные соединения являются очень слабыми кислотами ($pK \sim 10$), поэтому в водной среде невозможно определить эквивалентную точку в процессе их титрования. В среде метилэтилкетона эти соединения становятся более сильными кислотами и могут быть оттитрованы гидроокисью тетраэтиламмония (рис. 1). Анализ кривых титрования показывает, что метод потенциометрического титрования в неводной среде может быть успешно использован для количественного определения очень слабых кислот, в том числе и фенолов. Ошибка определения составляет $\pm 2\%$ (табл. 1).

Титрование нерасстворимых в воде органических кислот. Были титрованы некоторые органические соединения, составляющие гомологические ряды предельных непредельных одноосновных кислот. Как видно из рис. 1 (кривые 3, 4, 5), предельные (типа стеариновой)

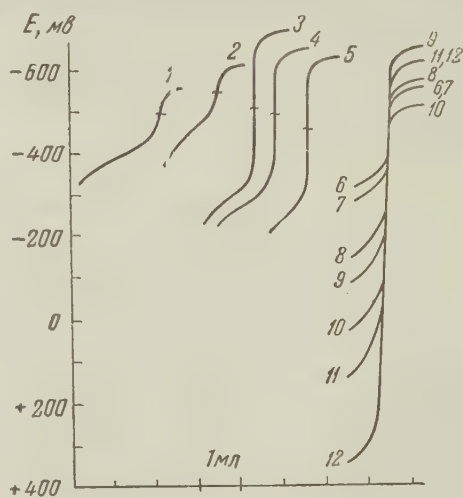


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования индивидуальных кислот гидроокисью тетраэтиламмония в среде метилэтилкетона: 1 — α -нафтол; 2 — β -нафтол; 3 — пальмитиновая; 4 — стеариновая; 5 — олеиновая; 6 — *o*-нитрофенол; 7 — *m*-нитрофенол; 8 — *p*-нитрофенол; 9 — 2,4-динитрофенол; 10 — 2,6-динитрофенол; 11 — 2,5-динитрофенол; 12 — 2,4,6-тринитрофенол

кислоты в среде метилэтилкетона являются довольно сильными кислотами. Анализ кривых показывает, что метод потенциометрического титрования в неводных средах можно использовать для количественного определения этих соединений. Ошибка определения составляет $\pm 1\%$ (табл. 1).

Дифференцированное титрование смесей кислот. Для выяснения возможности дифференцированного титрования кислот необходимо предварительно получить кривые титрования индивидуальных соединений. Сопоставление кривых титрования отдельных кислот с кривыми титрования их смесей дает возможность установить, что дифференцированное титрование возможно, если начала скачков титрования индивидуальных кислот отличаются более чем на 100 мв. На рис. 2 представлены кривые титрования смесей кислот.

Рис. 2. Кривые потенциометрического титрования многокомпонентных смесей сильных, слабых и очень слабых кислот гидроокисью тетраэтиламмония в среде метилэтилкетона: 1 — 2,4,6-тринитрофенол + 2,5-динитрофенол; 2 — 2,4,6-тринитрофенол + *p*-нитрофенол; 3 — 2,4,6-тринитрофенол + *o*-нитрофенол; 4 — 2,6-динитрофенол + *o*-нитрофенол; 5 — 2,4-динитрофенол + *o*-нитрофенол; 6 — 2,4,6-тринитрофенол + 2,4-динитрофенол + *p*-нитрофенол; 7 — 2,4,6-тринитрофенол + 2,6-динитрофенол + *o*-нитрофенол

показывает, что динитрофенолы в среде метилэтилкетона являются более сильными кислотами по сравнению с нитрофенолами, а тринитрофенол — более сильная кислота, чем динитрофенолы (рис. 1). Так как начала скачков титрования индивидуальных фенолов отличаются более чем на 100 мв, то моно-, ди- и тринитрофенолы можно дифференцированно титровать в бинарных и трехкомпонентных смесях. Результаты количественного анализа смесей кислот даны в табл. 2.

Таблица 2

Результаты количественного определения смесей кислот

Определяемое вещество	Взято, г	Найдено, г	Ошибка относительная, %	Определяемое вещество	Взято, г	Найдено, г	Ошибка относительная, %
2,4,6-Тринитрофенол	0,0519	0,0521	+0,4	2,4-Динитрофенол	0,0326	0,0320	-1,9
2,5-Динитрофенол	0,0176	0,0174	-1,1	о-Нитрофенол	0,0545	0,0551	+1,1
2,4,6-Тринитрофенол	0,0403	0,0400	-0,7	2,4,6-Тринитрофенол	0,0468	0,0463	-1,1
п-Нитрофенол	0,0594	0,0591	-0,5	2,4-Динитрофенол	0,0406	0,0398	-2,0
2,4,6-Тринитрофенол	0,0529	0,0521	-1,5	п-Нитрофенол	0,0645	0,0657	+1,9
о-Нитрофенол	0,0591	0,0584	-1,2	2,4,6-Тринитрофенол	0,0605	0,0600	-0,8
2,6-Динитрофенол	0,0353	0,0350	-0,9	2,6-Динитрофенол	0,0336	0,0332	-1,2
о-Нитрофенол	0,0385	0,0388	+0,8	о-Нитрофенол	0,0765	0,0779	+1,8

Из полученных данных видно, что ошибка определения индивидуальных компонентов в бинарных и тройных смесях лежит в пределах $\pm 2\%$.

Таким образом, на основании полученных нами данных следует сделать вывод, что гидроокисью тетраэтиламмония в среде метилэтилкетона можно быстро и с достаточной для количественного определения точностью титровать сильные, слабые и очень слабые кислоты и их смеси.

Московский химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева

Поступило
23 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Шанти Р. Палит, Мехр Натх Дас, Г. Р. Сомаяджулу, Неводное титрование, пер. с англ. под ред. А. П. Крешкова, М., 1958. ² А. П. Крешков, Практическое руководство по кислотно-основному титрованию в неводных средах, М., 1958. ³ А. П. Крешков, Редакционная глава к (4). ⁴ M. N. Das, D. Mukherjee, Anal. Chem., **31**, 233 (1959). ⁵ H. V. Malmstadt, D. A. Vassallo, Anal. Chem., **31**, 206 (1959). ⁶ H. V. Malmstadt, D. A. Vassallo, Anal. Chem., **31**, 862 (1959). ⁷ А. П. Крешков, Л. Н. Быкова, Н. А. Мхитарян, ЖАХ, **14**, 529 (1959).

Э. Г. ПЕРЕВАЛОВА и О. А. НЕСМЕЯНОВА

ПОЛУЧЕНИЕ ДИФЕРРОЦЕНИЛА ПО РЕАКЦИИ УЛЬМАНА

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 12 I 1960)

В работе ⁽¹⁾ мы описали синтез диферроценила из диферроценилртути при нагревании ее с палладиевой чернью. При этом основным продуктом реакции является ферроцен, а диферроценил образуется с выходом лишь 6% от теоретического. Одновременно с нами получили диферроценил Голдберг и Мейо ⁽²⁾ при взаимодействии смеси литий- и дилитийферроцена с три-*n*-гексилбромсиланом. Выход диферроценила не указан, но, по-видимому, он также невысок.

В настоящей работе мы показали, что диферроценил получается с выходом 75—80% от теоретического при нагревании йодферроцена с гаттермановской медью, при этом в качестве побочного продукта образуются лишь небольшие количества ферроцена



Ранее ⁽³⁾ нами было установлено, что йод йодферроцена инертен в реакциях нуклеофильного замещения с такими реагентами, как метилат натрия, ацетат калия в спиртовой среде*. При добавлении меди в качестве катализатора основным продуктом реакции является ферроцен. Вероятно, медь катализирует гомолитическое расщепление йодферроцена, а образующийся при этом ферроценильный радикал захватывает водород из растворителя, а в отсутствие его димеризуется и лишь в незначительной степени захватывает водород из ферроценильного ядра, превращаясь в ферроцен.

Экспериментальная часть

Получение йодферроцена ⁽³⁾. К суспензии 10 г (0,023 моля) тщательно растертого хлормеркурферроцена в 100 мл ксилола, нагретой при перемешивании почти до кипения, был прилит при интенсивном перемешивании горячий раствор 30 г (0,12 моля) йода в 100 мл ксилола. Перемешивание продолжалось, пока смесь не охладилась до комнатной температуры. Осадок был отфильтрован, промыт ксилолом и горячим спиртом, растерт в ступке и интенсивно перемешивался в течение 1,5 часа с насыщенным раствором 20—25 мл тиосульфата натрия. Затем осадок был отфильтрован, несколько раз экстрагирован эфиром и вновь перемешивался с раствором тиосульфата натрия в течение 45 мин., после чего снова был отфильтрован и несколько раз экстрагирован эфиром. Эфирные вытяжки, содержащие йодферроцен, соединены и высушены сульфатом магния. Эфир отогнан. Йодферроцен перекристаллизован из метилового спирта (выпадает при охлаждении до —10°). Т. пл. 44—45°. Выход 4,7 г (64% от теоретического).

Получение диферроценила. 0,58 г йодферроцена в открытой пробирке были помещены в глицериновую баню, нагретую до 100°. Когда йодферроцен расплавился, было добавлено 0,4 г свежеприготовлен-

* При действии солей меди, как показали А. Н. Несмеянов, В. А. Сазонова и В. Н. Дрозд ⁽⁴⁾, галоид в галоидоферроценах обменивается в довольно мягких условиях.

ной гаттермановской меди, при этом температура в пробирке поднялась до 120°, и реакционная смесь затвердела. Затем температура бани была в течение 15 мин. доведена до 150°, после чего реакционная смесь была охлаждена на воздухе, растерта в ступке и экстрагирована петролейным эфиром. Раствор хроматографировался на колонке с окисью алюминия. Петролейным эфиром было вымыто 0,01 г ферроцена (выход 3%). Т. пл. и т. пл. смешанной пробы 172—173°. Смесью бензола и петролейного эфира (в соотношении 2 : 1) был вымыт диферроценил, идентичный с полученным нами ранее ⁽¹⁾ по т. пл. и по и.-к. спектру. Выход 0,26 г (79% от теоретического). Т. пл. диферроценила и т. пл. смешанной пробы его с заведомым образцом 228—230° (с разложением).

Нагревание йодферроцена в метаноле в присутствии меди. 0,2 г йодферроцена, 0,1 г свежеприготовленной гаттермановской меди и 4 мл метилового спирта нагревались в запаянной трубке в течение 12 час. при 120°. Затем реакционная смесь была вылита в воду. Выпавший в осадок ферроцен отфильтрован и перекристаллизован из этилового спирта. Т. пл. и т. пл. смешанной пробы с заведомым образцом ферроцена 172—173°.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
3 I 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ О. А. Несмеянова, Э. Г. Перевалова, ДАН, 126, 1007 (1959).
² Goldberg, D. W. Mayo, Chem. and Ind., 1959, 671. ³ А. Н. Несмеянов, Э. Г. Перевалова, О. А. Несмеянова, ДАН, 100, 1100 (1955). ⁴ А. Н. Несмеянов, В. А. Сазонова, В. Н. Дрозд, ДАН, 130, 1030 (1960).

А. А. ПЕТРОВ и В. А. КОРМЕР

О ПРИСОЕДИНЕНИИ ЛИТИЙДИАЛКИЛФОСФИДОВ К ВИНИЛАЦЕТИЛЕНОВЫМ УГЛЕВОДОРОДАМ

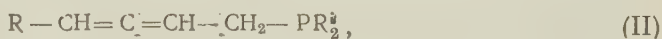
(Представлено академиком Б. А. Арбузовым 8 II 1960)

Ранее было установлено, что литийдиалкилами́ды присоединяются к винилацетиленовым углеводородам с образованием после обработки аддуктов водой алленовых или ацетиленовых аминов ⁽¹⁾.

Для выяснения поведения в тех же условиях других соединений типа $R_2\dot{E} - Li$, где E — элемент V группы периодической системы, мы изучили реакции винилацетилена и двух его гомологов — винилметил- и винилэтил-ацетиленов с литийдиэтил- и литийдибутилфосфидами.

Литийдиалкилфосфиды были впервые получены в 1959 г. действием литийфенила на диалкилфосфины ⁽²⁾. Из реакций этих соединений описано только взаимодействие с ароматическими кетонами ⁽³⁾.

В результате присоединения литийдиалкилфосфидов к винилацетиленовым углеводородам можно было ожидать образования ацетиленовых, алленовых или 1,3-диеновых третичных фосфинов. Поскольку во всех исследованных до настоящего времени случаях в реакциях винилацетиленов с литийалкилами ⁽⁴⁾ и литийамидами ⁽¹⁾ радикал всегда присоединялся к конечному атому сопряженной системы, наиболее вероятными были фосфины с нормальным строением (I), (II) и (III, при $R = H$).



В действительности присоединение литийфосфидов к винилацетилену проходило во всех трех возможных направлениях, в случае же винилметил- и винилэтилацетиленов получались исключительно или почти исключительно алленовые третичные фосфины (II).

Третичный фосфин, полученный при обработке водой аддукта литийдибутилфосфида к винилацетилену, несомненно, содержал 1-дибутилфосфинобутин-3 (I, $R = H$). В его и.-к. спектре имелись характерные частоты конечной ацетиленовой группировки (2120 и 3318 см^{-1}), наряду с частотами алленовой (1960 и 905 см^{-1}) и 1,3-диеновой (1560 — 1600 , 3083 см^{-1}) группировок. Обычным определением ⁽⁵⁾ в нем было обнаружено около 40% ацетилена (I). Однако вещество не представляло собой чистый фосфин.

Ацетиленовый фосфин (I, $R = H$) мог образоваться в результате 3,4-присоединения литийдиалкилфосфида (по двойной связи) или в результате изомеризации алленового аддукта (II, $R = H$). Возможно также, что присоединение литийдиалкилфосфида происходит не к свободному винилацетилену, а к ацетилениду лития. В этом случае присоединение второго атома лития к тому же самому углеродному атому маловероятно.

В и.-к. спектрах третичных фосфинов, полученных из винилметил- и винилэтилацетиленов с выходом около 35%, имелись интенсивные частоты, характерные для алленовой группировки (около 1960 и 870 см^{-1} , кривые 2—4). Частоты ацетиленовой связи в спектрах отсутствовали совершенно, частоты сопряженной системы двойных связей либо отсутствовали, либо были весьма слабыми и сомнительными. Скорее всего они

принадлежали фосфинам типа (III), образующимся в результате изомеризации аддуктов типа (II).

Обращает на себя внимание тот факт, что винилметил- и винилэтилацетилены ведут себя в реакции с литийфосфидами одинаково. Между тем пр

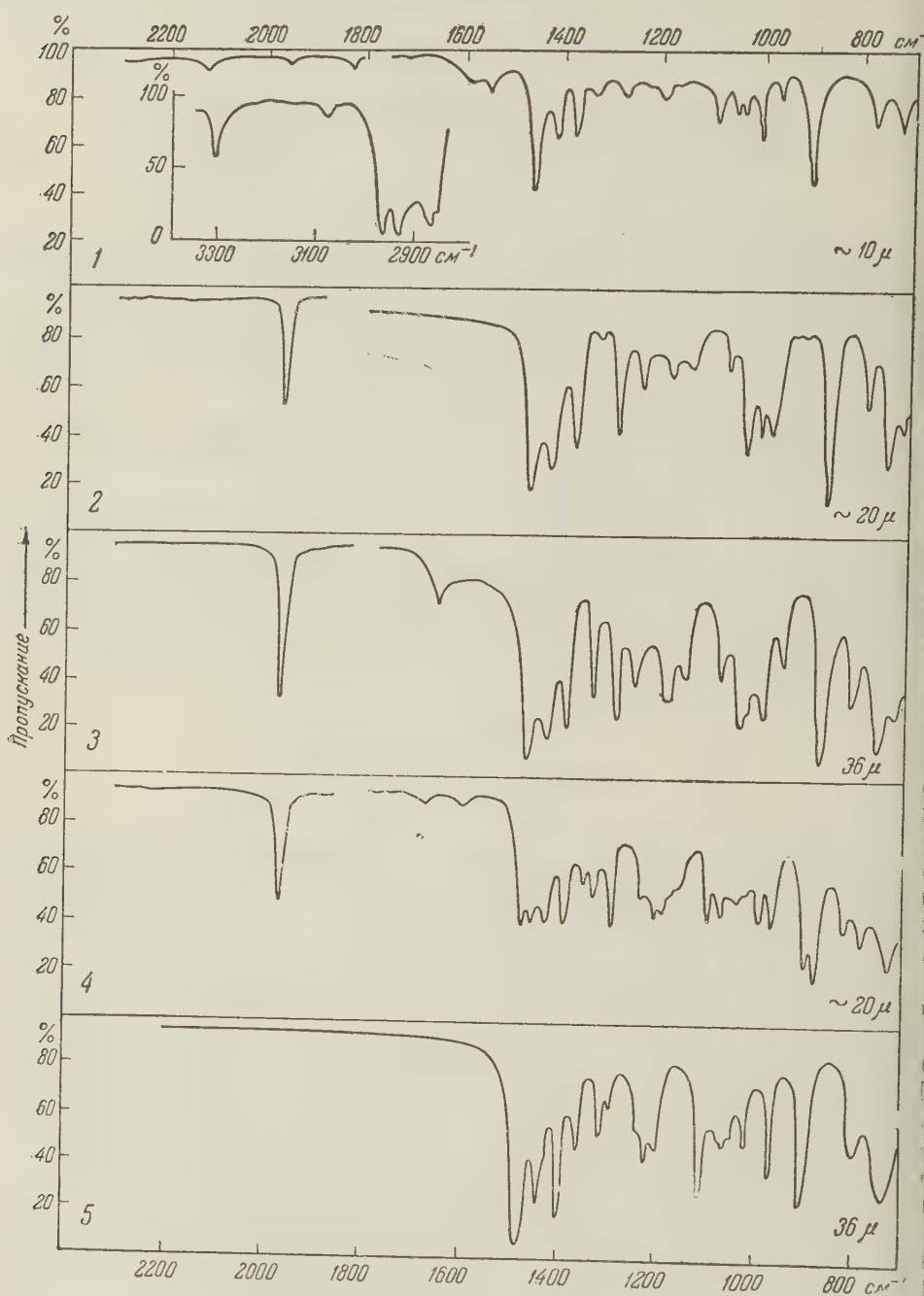


Рис. 1. И.-к. спектры пропускания: 1 — фосфин из винилацетилена; 2 — 1-диэтилфосфинопентадиен-2,3; 3 — 1-диэтилфосфиногексадиен-2,3; 4 — 1-дибутилфосфиногексадиен-2,3; 5 — трибутилфосфин

действию литийдиалкиламидов винилэтилацетилен давал также алленовые аддукты, а винилметилацетилен — главным образом димер и полимеры.

Наряду с третичными фосфинами, во всех случаях образуются в значительных количествах вышекипящие продукты, содержащие фосфор. Подроб

но мы их не изучали, однако полагаем, что они представляют собою высшие теломеры выделенных нами фосфинов. Подобную теломеризацию мы наблюдали в реакции аминов с винилацетиленом (¹).

В ходе исследования было установлено, что литийдиалкилфосфиды легко взаимодействуют с галогенопроизводными с образованием предельных третичных фосфинов. С литийдиалкилфосфидами эта реакция ранее не проводилась, однако известно, что литийфосфид легко образует с галогенопроизводными первичные фосфины (⁶). Действием литийдиэтилфосфида на хлористый бутил мы получили диэтилбутилфосфин, аналогично из литийдибутилфосфида и хлористого бутила был получен трибутилфосфин.

Указанное свойство литийдиалкилфосфидов заставило нас обратить особое внимание на то, чтобы при получении литийалкилов, использованных нами для синтеза литийдиалкилфосфидов, не оставался непрореагировавший хлористый алкил.

Фосфины с алленовой группировкой описываются впервые. Вообще по химии непредельных фосфинов в литературе имеется немного данных. Известны, например, тривинил- и триаллилфосфины, а также фосфины с предельными или арильными и аллильными радикалами (⁷⁻⁹). Все они получались из хлористых соединений фосфора и металлоорганических соединений. По реакциям присоединения фосфинов и фосфитов к непредельным углеводородам литературные данные также не многочисленны.

Полученные нами алленовые третичные фосфины представляли собой довольно подвижные бесцветные жидкости с характерным для фосфинов запахом. Обнаруживали экзальтацию молекулярной рефракции. На воздухе они быстро окислялись и осмолялись, приобретая бурую окраску, в атмосфере аргона сохраняются длительное время без изменений. Прогриривать на палладий их не удалось.

Экспериментальная часть

Литийдиалкилфосфиды готовились взаимодействием эквивалентных количеств литийбутила (¹³) и диалкилфосфинов в эфире. Диалкилфосфины получались восстановлением с помощью литийалюминийгидрида продуктов взаимодействия фосфортиохлорида с магнийбромалкилами (¹⁴). В отличие от указанной выше прописи (¹²), мы не выделяли продукт взаимодействия фосфортиохлорида с магнийбромбутилом и подвергали восстановлению всю реакционную смесь, после разложения магнийорганического комплекса водой и высушивания ее над CaCl_2 .

К 75 мл эфирного раствора литийбутила (0,08—0,1 г-моля) при механическом перемешивании добавлялся раствор диалкилфосфина (0,08 г-моля в 25 мл эфира) и по истечении 30 мин. в полученный раствор литийдиалкилфосфида по каплям вводился соответствующий углеводород (0,08 г-моля). При этом наблюдалось разогревание и пожелтение смеси. После размешивания в течение 30 мин. смесь выливалась в ледяную воду. Отделенный от водного слоя и высушенный эфирный раствор фосфинов подвергался разгонке. Фосфины обычно перегонялись в узких пределах (^{1*}). Вся работа проводилась в атмосфере аргона.

Присоединение литийдибутилфосфида к винилацетилену. Из упомянутых выше количеств реагентов было получено 1,6 г (10%) фосфина и 2,5 г полимеров. Фосфин (1-дибутилфосфинобутин-3 с примесями). Т. кип. 95—96°/5 мм, d_4^{20} 0,8448; n_D^{20} 1,4830.

Найдено %: С 73,85; 73,92; Н 12,17; 12,08; Р 13,20
 $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{P}$. Вычислено %: С 72,68; Н 11,69; Р 15,62

И.-к. спектр: 725 ср., 783 ср., 905 с., 966 сл., 1005 ср., 1035 сл., 1052 сл., 1094 сл., 1200 сл., 1281 сл., 1339 сл., 1376 ср., 1415 ср., 1460 с., 1563—1600 сл., 1816 сл., 1960 о. сл., 2120 сл., 2860 о. с., 2873 о. с., 2927 о. с., 2957 о. с., 3083 сл., 3318 с. см^{-1} .

Присоединение литийдиэтилфосфида к винил метилацетилену. Получено 4,5 г фосфина и 4,5 г остатка. 1-диэтилфосфинопентадиен-2,3. Т. кип. 60—61°/5 мм, d_4^{20} 0,8697; n_D^{20} 1,5050. *MR* найдено 54,01; вычислено 53, 07.

Найдено %: С 69,50; 69,05; Н 11,16; 10,98; Р 19,49; 19,22
 $C_9H_{17}P$. Вычислено %: С 69,2с; Н 10,97; Р 19,83

И.-к. спектр: 720 с., 745 с., 786 с.р., 862 о. с., 975 с., 997 с., 1025 с. 1060 сл., 1134 сл., 1180 сл., 1234 с.р., 1281 с., 1368 с., 1415 с., 1455 о. с. 1965 с. см⁻¹.

Присоединение литийдиэтилфосфида к винил этилацетилену. Получено 4,6 г фосфина и 7,3 г остатка. 1-диэтилфосфиногексадиен-2,3. Т. кип. 78—79°/5 мм, d_4^{20} 0,8569, n_D^{20} 1,5025. *MR* найдено 58, 78; вычислено 57,69.

Найдено %: С 70,74; 70,30; Н 11,23; 11,34; Р 18,10; 17,95
 $C_{10}H_{19}P$. Вычислено %: С 70,55; Н 11,25; Р 18,20

И.-к. спектр: 730 с.р., 763 с., 818 с.р., 855 сл., 876 о. с., 950 сл., 993 сл. 1036 с.р., 1067 с.р., 1140 сл., 1185 с.р., 1240 с.р., 1282 с.р., 1325 с.р., 1378 с.р. 1414 с.р., 1458 о. с., 1648 сл., 1955 с. см⁻¹.

Присоединение литийдибутилфосфида к винил этилацетилену. Получено 5 г фосфина и 7,5 г остатка. 1-Дибутилфосфиногексадиен-2,3. Т. кип. 125—126°/5 мм, d_4^{20} 0,8534; n_D^{20} 1,4952. *MR* найдено 77,38; вычислено 76,16.

Найдено %: С 73,88; 74,69; Н 11,96; 12,39 Р 13,24; 13,03
 $C_{14}H_{27}P$. Вычислено %: С 74,29; Н 12,02; Р 13,69

И.-к. спектр: 724 о. с., 782 с., 818 с., 876 о. с., 895 с., 965 с., 987 с., 1019 сл., 1037 с.р., 1065 с.р., 1091 с.р., 1139 сл., 1180 с.р., 1198 с.р., 1225 сл., 1278 с., 1324 с.р., 1340 сл., 1378 с., 1410 с., 1445 с., 1465 с., 1648 сл., 1955 с. см⁻¹.

Получение триалкилфосфинов. Действием эфирного раствора хлористого бутила на эфирный раствор литийдиэтилфосфида был получен с выходом 60% диэтилбутилфосфин. Т. кип. 41—42°/5 мм, 106—107°/100 мм, d_4^{20} 0,8094; n_D^{20} 1,4600, что отвечает литературным данным (¹⁵). Аналогичным путем был получен трибутилфосфин. Т. кип. 96—97°/5 мм, 135,5—136°/32 мм, 146—147°/50 мм, d_4^{20} 0,8191; n_D^{20} 1,4632, что также отвечает литературным данным (¹⁶).

Ленинградский технологический институт
им. Ленсовета

Поступило
4 II 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

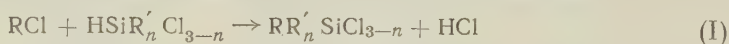
- ¹ В. А. Кормер, А. А. Петров, ДАН, **126**, 1278 (1959); ЖОХ, **30**, 910 (1960). ² K. Issleib, A. Tzschach, Ber., **92**, 1118 (1959). ³ K. Issleib, A. Tzschach, Ber., **92**, 1397 (1959). ⁴ А. А. Петров, В. А. Кормер, ДАН, **125**, 1047 (1959); ЖОХ, **30**, 216 (1960). ⁵ С. Вайбель, Идентификация органических соединений, ИЛ, 1957. ⁶ N. Kreutzkamp, Ber., **87**, 919 (1954). ⁷ G. M. Kosolapoff, Org. Comp. Phosphors, N. Y., 1950. ⁸ L. Maier, D. Seyferth et al., Zs. Naturforsch., **12**, 263 (1957). ⁹ W. J. Jones, W. C. Davies et al., J. Chem. Soc., **1947**, 1446. ¹⁰ Б. А. Арбузов, Г. М. Винокурова, И. А. Перфильева, ДАН, **127**, 1217 (1959). ¹¹ A. R. Sfiles, F. F. Rust, W. E. Vaughan, I. Am. Chem. Soc., **74**, 3282 (1952). ¹² А. Н. Пудовик, И. В. Коновалова, ЖОХ, **29**, 3342 (1959). ¹³ К. А. Крешков, Т. В. Талалаева, Синтетические методы в области металлоорганич. соед. лития, Изд. АН СССР, 1949, стр. 25. ¹⁴ K. Issleib, A. Tzschach, Ber., **92**, 704 (1959). ¹⁵ Г. Камай, Л. А. Хисматуллина, ЖОХ, **26**, 3426 (1956). ¹⁶ W. C. Davies, W. J. Jones, J. Chem. Soc., **1929**, 33.

Член-корреспондент АН СССР А. Д. ПЕТРОВ, Е. А. ЧЕРНЫШЕВ и ЛИ ГУАН-ЛИАН

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КРЕМНЕГИДРИДОВ
С α - И β -ХЛОРНАФТАЛИНАМИ И n -ДИХЛОРБЕНЗОЛОМ

ПИРОЛИЗ ЭТИЛХЛОРСИЛАНОВ В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРИСТЫХ АРИЛОВ

Недавно нами было показано (^{1,2}), что взаимодействие хлористых арилов с кремнегидридами в газовой фазе при высоких температурах по схеме:



(где R — ароматический радикал; R' — алкильный или арильный радикал; $n = 0, 1, 2$) является общим методом синтеза арилхлорсиланов.

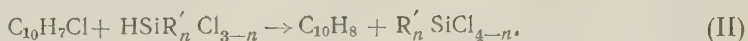
А. Д. Петровым, В. А. Пономаренко и Г. Одабашян в этой реакции были использованы такие кремнегидриды как дихлорсилан (³) и метилхлорсилан (⁴), что дало возможность синтезировать наряду с другими веществами фенил-дихлорсилан и метилфенилхлорсилан. Английскими исследователями этим методом с хорошими выходами были получены различные трифторметилфенилхлорсиланы (⁵).

В настоящем исследовании детально изучена реакция высокотемпературной конденсации кремнегидридов с α - и β -хлорнафталинами. Кроме того, впервые установлена возможность образования n -бис-(трихлорсиллил)-бензола и его аналогов по схеме А, а также фенилдихлорсилана из этилдихлорсилана и хлорбензола по схеме Б:



Для α -хлорнафталины было исследовано влияние температуры реакционной зоны на степень конверсии кремнегидрида и выходы продуктов реакции. Полученные данные представлены на рис. 1 и 2 ($\tau = 30$ сек.).

В случае хлорнафталинов, так же как и с другими хлористыми арилами, наряду с основной реакцией образования нафтилсиланхлоридов проходит параллельная реакция образования нафталины и четыреххлористого кремния (или метилтрихлорсилана):



Следует отметить, что взаимодействие кремнегидридов с хлорнафталинами наступает при более низкой температуре, чем с хлорбензолом, причем, как видно из табл. 1, в этом случае наблюдается преобладание реакции I над реакцией II.

При использовании в реакции β -хлорнафталины, так же как и α -хлорнафталины, максимальные выходы нафтилхлорсиланов были достигнуты при 640° ($\tau = 30$ сек., β - $C_{10}H_7Cl : R_nSiHCl_{3-n} = 2 : 1$). Выход β -нафтилтрихлорсилана составил 51%; β -нафтилметилдихлорсилана 41%.

Полученные нафтилхлорсиланы были метилированы с помощью CH_3MgBr . α - $C_{10}H_7Si(CH_3)_3$, выход 80%, т. кип. $118-119^\circ/3$ мм; $n_D^{20} 1,5882$; $d_4^{20} 0,9880$.

Найдено %: С 78,10; 78,13; Н 8,00; 7,88; Si 13,92; 13,75

Таблица 1

Исходные вещества			Полученные вещества				Физические свойства полученного хлорсилана				Элементарный анализ арилхлорсилана						
хлористый арил	кремнегидрид	SiCl ₄ или CH ₃ SiCl ₃	SiCl ₄ или CH ₃ SiCl ₃	ArSiCl ₃ или ArSiCH ₂ Cl ₂	% выход	T, °C	T, кип., °C/мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	вычислено, %				найдено, %			
										C	H	Si	Cl	C	H	Si	Cl
α-C ₁₀ H ₇ Cl	HSiCl ₃	SiCl ₄	12	α-C ₁₀ H ₇ -SiCl ₃	60	54—55	126—127/1	—	—	45,98	2,67	10,82	40,73	46,07	3,23	10,80	39,83
α-C ₁₀ H ₇ Cl	CH ₃ SiHCl ₂	CH ₃ SiCl ₃	32	α-C ₁₀ H ₇ -SiCH ₂ Cl ₂	52	—	128—129/1	1,6074	1,2832	54,77	4,24	11,63	29,46	54,47	4,28	11,82	29,34
β-C ₁₀ H ₇ Cl	HSiCl ₃	SiCl ₄	13	β-C ₁₀ H ₇ -SiCl ₃	51	51—52	183—185/1	—	—	45,98	2,67	10,82	40,73	46,42	3,43	10,67	39,24
β-C ₁₀ H ₇ Cl	CH ₃ SiHCl ₂	CH ₃ SiCl ₃	33	β-C ₁₀ H ₇ -SiCH ₂ Cl ₂	41	37—38	126—128/1	—	—	54,77	4,24	11,63	29,46	46,10	2,98	10,80	39,48
n-ClC ₆ H ₄ Cl + C ₆ H ₆	HSiCl ₃ *	SiCl ₄	18	n-ClC ₆ H ₄ -SiCl ₃	29	—	102—104/4	1,5408	1,4258	30,27	1,62	11,38	55,83	30,27	1,88	11,95	55,45
n-ClC ₆ H ₄ Cl + C ₆ H ₆	HSiCl ₃ **	SiCl ₄	14	n-(Cl ₃ Si) ₂ C ₆ H ₄	4	76—77	114—115/2	—	—	—	—	—	61,74	—	—	—	61,38
n-ClC ₆ H ₄ Cl + C ₆ H ₆	HSiCl ₃ **	SiCl ₄	14	C ₆ H ₅ -SiCl ₃	12	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
n-ClC ₆ H ₄ Cl + C ₆ H ₆	HSiCl ₃ **	SiCl ₄	14	n-ClC ₆ H ₄ -SiCl ₃	30	—	101—103/4	1,5400	1,4250	—	—	—	—	—	—	—	—
n-ClC ₆ H ₄ Cl + C ₆ H ₆	HSiCl ₃ **	SiCl ₄	14	n-(Cl ₃ Si) ₂ C ₆ H ₄	15	76—77	115—117/2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
n-ClC ₆ H ₄ Cl + C ₆ H ₆	HSiCl ₃ **	SiCl ₄	14	n-ClC ₆ H ₄ -SiCl ₂ CH ₃	20	—	81—83/2	1,5345	1,2854	37,25	3,12	12,69	46,94	37,38	3,44	12,34	45,90
n-ClC ₆ H ₄ Cl + C ₆ H ₆	HSiCl ₃ **	SiCl ₄	14	n-(Cl ₂ CH ₂ Si) ₂ C ₆ H ₄	5	56—57	116—117/1	—	—	—	—	—	46,71	—	—	—	46,24
n-ClC ₆ H ₄ Cl + C ₆ H ₆	HSiCl ₃ **	SiCl ₄	14	C ₆ H ₅ -SiCl ₂ CH ₃	15	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	45,58
n-ClC ₆ H ₄ Cl + C ₆ H ₆	HSiCl ₃ **	SiCl ₄	14	n-ClC ₆ H ₄ -SiCl ₂ CH ₃	19	—	80—83/2	1,5348	1,2861	—	—	—	—	—	—	—	—
n-ClC ₆ H ₄ Cl + C ₆ H ₆	HSiCl ₃ **	SiCl ₄	14	n-(CH ₃ Cl ₂ Si) ₂ C ₆ H ₄	8	56—57	116—118/1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

* n -ClC₆H₄Cl : R_nSiHCl_{3-n} : C₆H₆ = 1 : 1 : 1** n -ClC₆H₄Cl : R_nSiHCl_{3-n} : C₆H₆ = 1 : 2 : 2

$\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, выход 78%; т. кип. 102—103/1 мм; n_D^{20} 1,5725; d_4^{20} 0,9698.

Найдено %: С 78,17; 78,05; Н 8,38; 8,30; Si 13,80; 13,96
 $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{Si}$. Вычислено %: С 77,92; Н 8,04; Si 14,04

Для нафтилтриметилсиланов получены и.-к. спектры поглощения. Оказалось, что при использовании α -хлорнафталина образуются только α -нафтилхлорсиланы; при использовании β -хлорнафталина только β -нафтилхлорсиланы. Таким образом, изомеризации хлорнафталинов в условиях реакции не наблюдается и взаимодействие их с кремнегидридами проходит только по связи $\text{C} - \text{Cl}$.

Взаимодействие кремнегидридов с n -дихлорбензолом осуществлялось также при 640° и времени контакта реагирующих веществ 30 сек. Так как

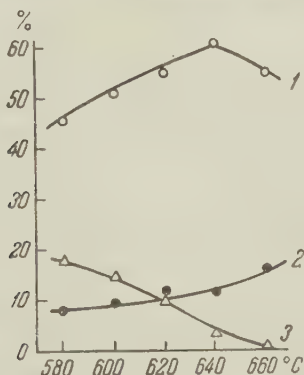


Рис. 1. Зависимость выходов $\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{SiCl}_3$ (1), SiCl_4 (2) и степени конверсии HSiCl_3 (3) от температуры реакционной зоны $\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{Cl} : \text{HSiCl}_3 = 2 : 1$

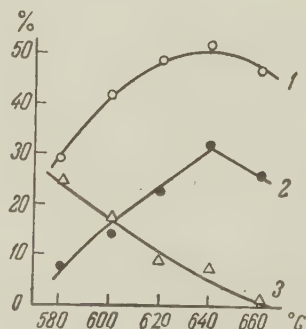


Рис. 2. Зависимость выходов $\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{SiCl}_2\text{CH}_3$ (1), CH_3SiCl_3 (2) и степени конверсии $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ (3) от температуры реакционной зоны $\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{Cl} : \text{CH}_3\text{SiHCl}_2 = 2 : 1$

n -дихлорбензол имеет т. пл. 53°, подача реагентов в реакционную зону проводилась в растворе бензола при следующих соотношениях: $n\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{Cl} : \text{R}_n\text{SiHCl}_{3-n} : \text{C}_6\text{H}_6 = 1 : 1 : 1$ и $1 : 2 : 2$. В случае первого соотношения для пары реагентов $n\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{Cl}$ и HSiCl_3 выход n -хлорфенилтрихлорсилана составлял 29% и n -бис-(трихлорсил)-бензола 4%, в случае второго соотношения 30 и 15% соответственно, кроме того, в этом случае образовалось 12% фенилтрихлорсилана.

Для пары реагентов $n\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{Cl}$ и $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ выход n -хлорфенилметилдихлорсилана составил 20% и n -бис-(метилдихлорсил)-бензола 5% (первое соотношение), и соответственно 19% и 8,5% (второе соотношение); кроме того, во втором случае получено 15% фенилметилдихлорсилана. Бис-(хлорсил)-бензолы, полученные как из HSiCl_3 , так и из $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$, были метилированы с помощью CH_3MgBr и полученные бис-(триметилсил)-бензолы оказались идентичными.

$n\text{-(CH}_3)_3\text{SiC}_6\text{H}_4\text{Si(CH}_3)_3$ выход 80%, т. кип. 116°/1 мм; т. пл. 92—93°; т. пл. пробы смешения с заведомым n -бис-(триметилсил)-бензолом 92°.

Найдено %: С 65,52; 65,40; Н 10,07; 10,00; Si 24,68; 24,80
 $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{Si}_2$. Вычислено %: С 65,05; Н 9,91; Si 25,04

И.-к. спектр синтезированного бис-(триметилсил)-бензола подтвердил структуру n -дизамещенного бензола. Таким образом, в условиях реакции изомеризации n -дихлорбензола также не наблюдается и взаимодействие его с кремнегидридами проходит только по связям $\text{C} - \text{Cl}$.

Результаты опытов представлены в табл. 1 (температура реакционной зоны 640°, время контакта 30 сек; соотношение $\text{ArCl} : \text{R}_n\text{SiHCl}_{3-n} = 2 : 1$).

Интересные результаты были получены при исследовании реакции высокотемпературной конденсации этилдихлорсилана с различными арилхлоридами.

При температуре выше 550° этилдихлорсилан претерпевает пиролитическое разложение с выделением этилена и этана. В качестве промежуточных частиц образуются, вероятно, силильные радикалы, которые вступают в реакцию с хлористым арилом. Наряду с образованием непосредственно силильных радикалов, возможно образование вместо связи $\text{Si} - \text{C}$ связи $\text{Si} - \text{H}$. В пользу такого предположения говорит анализ состава продуктов реакции. Так, при взаимодействии хлорбензола и этилдихлорсилана (соотношение 2 : 1) при 560° ($\tau = 40$ сек.) и 700° ($\tau = 30$ сек.) в продуктах реакции были обнаружены алкил- и арилхлорсиланы, представленные в табл. 2.

Таблица 2

При 560°	Выход, %	При 700°	Выход, %	При 560°	Выход, %	При 700°	Выход, %
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiHCl}_2$	27	HSiCl_3	5	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3$	12	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3$	23
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiCl}_3$	21	SiCl_4	9	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SiC}_2\text{H}_5\text{Cl}_2$	8	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SiC}_2\text{H}_5\text{Cl}_2$	3
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SiHCl}_2$	9	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiCl}_3$	15	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$	3	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$	7

В газообразных продуктах реакции найдено значительное количество этилена. При более высокой температуре пиролиз проходит глубже, причем фенилтрихлорсилан, взаимодействуя с хлорбензолом, нацело превращается в фенилтрихлорсилан и дифенилтрихлорсилан. Даже при температуре реакционной зоны 600° фенилтрихлорсилан в продуктах реакции уже не удается обнаружить.

Оказалось возможным провести реакцию хлорбензола не только с этилдихлорсиланом, но также с этилтрихлорсиланом и диэтилдихлорсиланом. При взаимодействии $\text{C}_2\text{H}_5\text{SiCl}_3$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ (соотношение 1 : 1, при 620° , $\tau = 30$ сек.) вернулось всего лишь 20% исходного этилтрихлорсилана. Фенилтрихлорсилан был выделен с выходом 29%. Анализ газообразных продуктов реакции показал, что в них содержится (в об. %): этилена 71; этана 14,2; водорода 7,3; метана 4,2. В случае взаимодействия хлорбензола с диэтилдихлорсиланом (соотношение 1 : 1, при 550° ; $\tau = 30$ сек.) в продуктах реакции было обнаружено 5% фенилди-хлорсилана, 6% фенилэтилдихлорсилана и 5% дифенилди-хлорсилана.

Реакция этилдихлорсилана с α -хлорнафталином была проведена при 560° и времени контакта 30 сек. ($\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{Cl} : \text{C}_2\text{H}_5\text{SiHCl}_2 = 2 : 1$). В то время как в подобных условиях в реакции с хлорбензолом фенилэтилдихлорсилана было получено всего 8%, выход α -нафтилэтилдихлорсилана достиг 21% (т. кип. $176-177/5$; n_D^{20} 1,5995; d_4^{20} 1,2224). Вместе с тем, образовалось около 30% α -нафтилтрихлорсилана.

В данной работе была использована методика проведения опытов и анализа смеси получаемых веществ, описанная ранее (2).

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
26 II 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 А. Д. Петров, В. Ф. Миронов и др., Изв. АН СССР, ОХН, 1958, № 8, 954.
- 2 Е. А. Чернышев, Ли Гуан-лиан, А. Д. Петров, ДАН, 127, 808 (1959).
- 3 А. Д. Петров, В. А. Пономаренко, Г. Одабашян, ДАН, 126, 1009 (1959).
- 4 В. А. Пономаренко, Г. Одабашян, А. Д. Петров, ДАН, 130, 333 (1960).
- 5 Англ. пат. 800280, 1958; Chem. Abstr., 53, 5197 (1959).

В. И. ПЕТРОСЯН, Р. В. КОСЫРЕВА, А. Д. СТЕПУХОВИЧ и Г. В. ШУЛЬКЕВИЧ

О СОСТАВЕ ПРОДУКТОВ И КИНЕТИКЕ ИНИЦИИРОВАННОГО ДОБАВКАМИ ОКСИ ЭТИЛЕНА КРЕКИНГА БУТАНОВ

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 8 I 1960)

Давно было обнаружено, что пропан, бутан, изобутан и пентан (^{1,2}), будучи введенными в зону распадающейся окиси этилена и не распадающиеся сами по себе, при 400° претерпевают распад. В некоторых исследованиях было показано также каталитическое действие распадающейся окиси этилена на термический распад этилена, этилового эфира, ацетальдегида и других соединений (³). С другой стороны, изучение пиролиза окиси этилена показало, что распад происходит с участием радикалов (^{4,5}). Эти факты создали почву для обсуждения радикально-цепного механизма влияния окиси этилена на термический распад органических молекул (⁴). Хотя вопрос о механизме распада окиси этилена затрагивался в многочисленных работах (⁶⁻¹¹), его нельзя считать выясненным. Все же в результате исследований А. И. Терениным триплетного возбужденного состояния молекул (¹²), вероятнее полагать, что, по крайней мере, фотохимический распад и, по-видимому, также термическое разложение окиси происходят по бирадикальному механизму (⁸).

В настоящей работе мы изучали инициирующее действие добавок окиси этилена на крекинг бутанов. Известны лишь единичные опыты в этом направлении (²). Изучение состава продуктов и кинетики крекинга бутанов, инициированного добавками окиси этилена, проведено статическим методом на высоковакуумной установке, представляющей сочетание трех последовательно соединенных частей: кинетической установки для изучения крекинга бутанов по изменению давления, установки для разделения продуктов крекинга методом хроматермографии, установки для сжигания водорода, метана и определения СО (¹⁴).

Результаты по изучению состава продуктов ($t = 10$ мин.) и кинетики инициированного крекинга бутанов при 450° С, начальном давлении смеси

Таблица 1

Состав продуктов инициированного крекинга бутанов (450°, $P_{\text{смеси}} = 200$ мм, $t = 10$ мин.)

	Бутан				Изобутан	Окись этилена
	Добавки окиси этилена (об. %)					450°, 40 мм
	1	3	5	10	10	
СО	0,25	0,47	0,82	1,75	1,5	50,84
H ₂	0	0,61	0,62	0,88	6,02	11,86
CН ₄	1,52	5,0	6,8	7,3	4,51	27,12
C ₂ H ₄	1,73	2,72	3,26	4,4	0,9	1,52
C ₂ H ₆	1,47	3,0	3,5	4,61	1,1	7,28
C ₃ H ₆	1,37	5,0	6,6	7,6	4,02	—
C ₃ H ₈	0,36	0,43	0,45	0,76	1,75	1,36
C ₄ H ₈	0	0,57	0,62	0,76	5,89	—
C ₄ H ₁₀	93,4	82,2	77,3	71,9	74,29	—
Процент распада	6,5	17,8	22,7	28,1	25,7	
Длина цепи	12,4	17,6	12,6	7,3	7,2	

углеводорода и окиси, равном 200 мм рт. ст., в интервале концентраций окиси этилена 1—10%, помещены в табл. 1 и на рис. 1—3.

Приведенные в табл. 1 данные по составу продуктов показывают, что малые добавки окиси этилена вызывают значительный крекинг бутанов, который практически при 450° в отсутствие окиси не происходит. При этом в продуктах инициированного крекинга бутанов содержатся все характерные продукты для термического крекинга бутанов при более высоких температурах (550—600°). Малые добавки окиси (1—3%) действуют наиболее эффективно. С последующим увеличением концентрации добавки процент распада увеличивается все меньше. Так, при увеличении концентрации окиси от 1 до 3% процент распада увеличивается от 6,5 до 17,8, т. е. почти

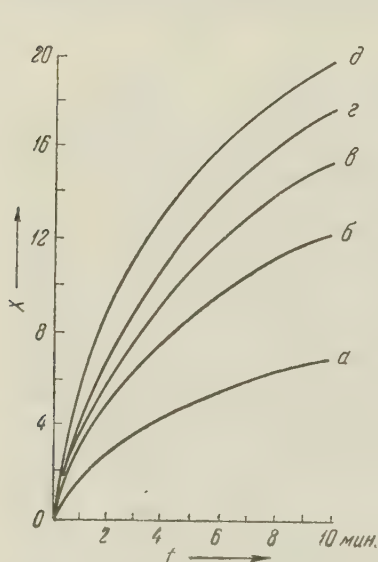


Рис. 1. Влияние добавок окиси этилена на глубину распада бутанов. Концентрация C_2H_4O : a — 1%, $б$ — 3%, $в$ — 5%; $г$ — $изо-C_4H_{10}$ + 10%, $д$ — $n-C_4H_{10}$ + 10%

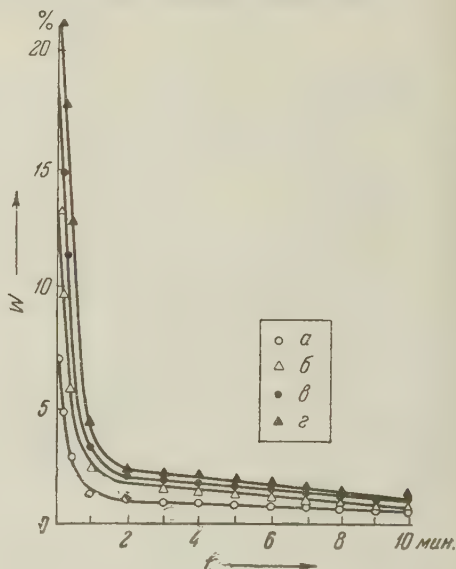


Рис. 2. Влияние добавок окиси этилена на скорость инициированного крекинга бутана: a — 1% добавки, $б$ — 3%, $в$ — 5%, $г$ — 10%

пропорционально концентрации добавки, но с дальнейшим увеличением добавки от 5 до 10% процент распада увеличивается только от 22,7 до 28,1. Следовательно, в инициирующем действии наступает насыщение, и следует ожидать предела инициирования, который был предсказан одним из нас ⁽¹³⁾ и отчетливо экспериментально обнаружен нами в случае крекинга бутанов, инициированного добавками азометана.

При добавке окиси, равной 10%, распад достигает приблизительно 30% (при прочих равных условиях глубина инициированного крекинга изобутана ниже, чем для бутана). Собственный распад окиси этилена не может объяснить ни столь глубокого распада бутанов, ни полного состава продуктов, так как окись этилена в чистом виде дает при распаде небольшие количества H_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 и C_3H_8 (см. табл. 1).

В инициированном крекинге бутана наблюдаются обычные для термического крекинга при более высоких температурах соотношения выходов парных продуктов (CH_4 — C_3H_8 , C_2H_6 — C_2H_4 и H_2 — C_4H_8), но при малой концентрации инициатора (1%) направления дегметанизации и дегтанализации равноправны, в отличие от обычного крекинга. С увеличением концентрации окиси этилена (3—5%) начинает преобладать реакция дегметанизации, как это имеет место в обычном крекинге. Этот любопытный факт указывает на то, что под влиянием инициатора в течении крекинга происходит сдвиг в сторону дегметанизации, который был обнаружен в обычном

крекинге бутанов. Наблюдаемый сдвиг вероятнее всего объяснить при помощи гипотезы об изомеризации бутильных радикалов во вторичные бутильные радикалы ⁽¹⁴⁾.

Повышенный выход CH_4 , C_2H_6 и H_2 по сравнению с обычным крекингом объясняется распадом окиси. Средняя длина цепи, определяемая по отношению суммы олефинов к окиси углерода, сначала возрастает с увеличением добавки, проходит через максимум и затем снова падает до предела, который наблюдался также в обычном крекинге.

Аналогичная картина наблюдается в инициированном крекинге изобутана, с сохранением преимущественности направлений распада, которые характерны для обычного крекинга ⁽¹⁴⁾. Несколько завышенный выход H_2 , CH_4 и C_2H_6 связан с распадом окиси.

Результаты изучения кинетики инициированного крекинга бутанов по изменению давления в реакционной зоне с учетом распада окиси представлены на рис. 1—3.

Кривые зависимости глубины распада (X) бутанов от времени (рис. 1) показывают, что эффект инициирования зависит от концентрации окиси этилена, и хорошо аппроксимируются зависимостью, выражающей насыщение в инициирующем действии:

$$X = b(1 - e^{-aT_0}), \quad (1)$$

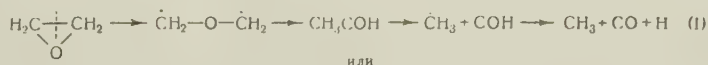
в которой a и b — некоторые постоянные, а T_0 — концентрация окиси и X — глубина распада (выражаемые в мм рт. ст.).

Начальная скорость инициированного крекинга бутана ($W = \frac{\Delta P}{P \Delta t} \cdot 100$) увеличивается с увеличением концентрации инициатора и в каждом отдельном случае быстро падает со временем, достигая некоторого предельного значения, практически не зависящего от начальной концентрации добавки (рис. 2). Кривые скорости инициированного крекинга аналогичны кривым самозамедляющегося или заторможенного обычного крекинга, полученным нами ранее ⁽¹⁵⁾.

Кинетика инициированного крекинга, как и обычного, имеет характер самозамедляющегося продуктами процесса и описывается уравнением ⁽¹⁶⁾ самозамедляющихся реакций Динцесса и Фроста: $\frac{1}{t} \ln \frac{1}{1-X} = k_0 + \beta \frac{x}{t}$ (рис. 3).

Механизм и кинетику инициированного добавками окиси этилена крекинга бутанов можно интерпретировать в рамках предложенной одним из нас теории двойного действия добавок ^(13, 14, 17), в которой учитывается не только инициирующие, но и ингибирующие свойства окиси этилена.

Инициирующие свойства окиси этилена, по-видимому, сводятся к реакциям распада с участием бирадикалов:



или

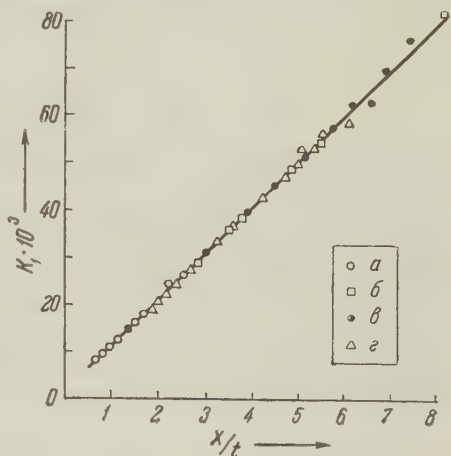
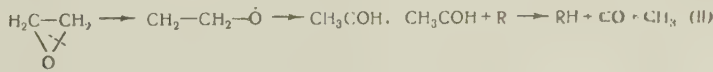
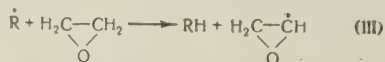


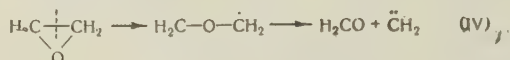
Рис. 3. Влияние глубины инициированного крекинга бутана на мономолекулярную постоянную скорости: a — 1% добавки, $б$ — 3%, $в$ — 5%, $г$ — 10%

Тормозящие свойства возможно связаны с реакцией



в которой радикал кольчатого строения является менее активным, склонным к димеризации (или полимеризации).

Однако, если в роли \dot{R} в реакции (III) выступает метиленовый радикал, возникающий, например, по реакции



то, вступая в реакцию с окисью этилена, он может дать CH_3 -радикал, способный развивать цепи.

На основании экспериментальных данных по кинетике распада и соответствующей радикально-цепной схемы инициированного крекинга, в котором мы пренебрегли тормозящим действием окиси и продуктов на распад, мы вычислили константу скорости распада окиси этилена (450° , $K_0 = 0,20 \text{ мин}^{-1}$) и энергию активации распада, оказавшуюся равной $51,2 \text{ ккал/моль}$, что находится в хорошем согласии со значениями 52 ккал и 50 ккал , найденными в прежних работах по распаду окиси ($1,7$).

Саратовский государственный университет
им. Н. Г. Чернышевского

Поступило
10 VII 1959

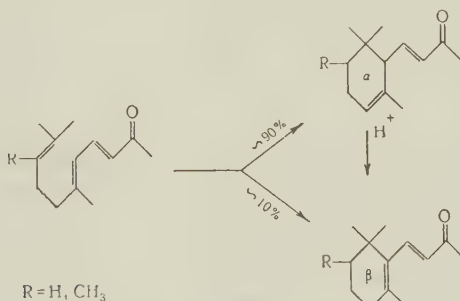
ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. Heckert, F. Meck, J. Am. Chem. Soc., **51**, 2706 (1929). ² L. Echols R. Pease, J. Am. Chem. Soc., **58**, 1317 (1936). ³ C. Fletcher, J. Am. Chem. Soc., **58**, 534, 2135 (1936). ⁴ Ф. О. Райс, К. К. Райс, Свободные алифатические радикалы, М., 1937. ⁵ D. Sickman, J. Chem. Phys., **4**, 297 (1936). ⁶ M. Travers Nature, **136**, 909 (1935). ⁷ H. Thompson, M. Meissner, Trans. Farad. Soc., **34**, 1222 (1938). ⁸ П. В. Зимаков, Окись этилена, М., 1946, стр. 31. ⁹ R. Gomer W. A. Noyes, J. Am. Chem. Soc., **72**, 101 (1950). ¹⁰ С. Н. Баранов, Диссертация, Львовск. гос. унив., 1952. ¹¹ E. W. R. Steacie, Atomic and Free Radical Reaction, N. Y., 1954. ¹² А. Н. Теренин, Фотохимия красителей, Изд. АН СССР, 1947. ¹³ А. Д. Степухович, ЖФХ, **30**, 556 (1956). ¹⁴ А. Д. Степухович, Докт. диссертация, Инст. хим. физ. АН СССР, 1958. ¹⁵ А. Д. Степухович, Г. П. Воробьева, ЖФХ, **28**, 1362 (1954). ¹⁶ А. Д. Степухович, ЖФХ, **28**, 1882 (1954). ¹⁷ А. Д. Степухович, Е. Е. Никитин, ЖФХ, **31**, 1677 (1957).

А. В. СЕМЕНОВСКИЙ, В. А. СМИТ и В. Ф. КУЧЕРОВ
О МЕХАНИЗМЕ ЦИКЛИЗАЦИИ ПСЕВДОИОНОНА

(Представлено академиком Б. А. Казанским 27 II 1960)

В процессе изучения структурной направленности циклизации псевдоионона нами было показано⁽¹⁾, что первичным продуктом этой реакции является α -ионон, который в зависимости от условий циклизации (температура, время реакции и количество циклизующего агента) способен в той или иной степени изомеризоваться в β -ионон. Более подробное рассмотрение полученных нами данных показало, что образование β -ионона в применявшихся условиях нельзя целиком отнести только за счет изомеризации α -ионона, так как количество β -изомера в смеси образующихся ионов всегда оказывается больше, чем при непосредственной изомеризации чистого α ионона в тех же условиях, причем это расхождение выходило за пределы ошибки опыта. Кроме того, было показано, что даже в тех условиях, при которых изомеризация α -ионона в β -ионон практически не происходит (-70°), неизменно наблюдается образование 10—12% β -изомера.



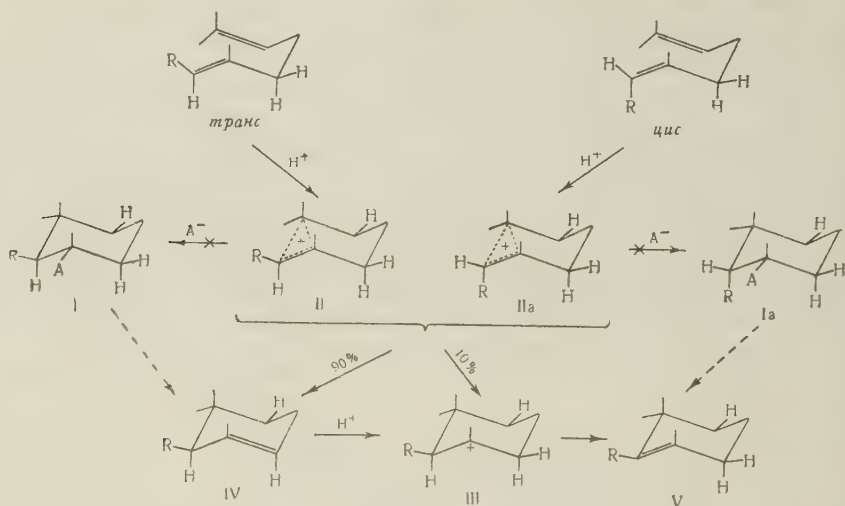
Оказалось, что подобная же закономерность наблюдается и при циклизации псевдоионона при -70° . В этом случае также образуется преимущественно α -изомер с примесью (около 7%) β -ионона. В чистом виде β -ионон может быть получен, так же как и β -ионон, при изомеризации α -изомера.

Применявшиеся нами условия циклизации псевдоионона и псевдоионона являются условиями стереоспецифической циклизации⁽²⁾, и было существенно выяснить, в какой степени структурная направленность этой реакции зависит от геометрической изомерии исходного кетона. Если бы подобная зависимость имела место, то можно было бы считать, что образование небольшого количества β -изомера является результатом циклизации цис-формы, которая может присутствовать в исходных псевдоиононе и псевдоионе. По данным Шинца⁽³⁾, циклизация цис- и транс-псевдоионов приводит к одинаковой смеси ионов, однако применявшиеся им условия циклизации заставляли с осторожностью относиться к этому выводу.

С целью окончательного и однозначного решения этого вопроса, весьма важного для выяснения механизма реакции циклизации, нами была изучена циклизация чистого транс-псевдоионона, смеси цис- и транс-изомеров, полученной из природного цитраля и содержащей 12% цис-псевдоионона⁽³⁾ и синтетической смеси цис- и транс-изомеров (1 : 1) в условиях стереоспецифической циклизации, причем таких, которые практически исключают возможность изомеризации α -ионона в β -ионон. Оказалось, что во всех этих случаях получаются совершенно одинаковые смеси продуктов циклизации, содержащие (по данным у.ф. спектра) 85—90% α -ионона и 10—12%

β -изомера. Эти данные однозначно показывают, что структурная направленность циклизации псевдоиона не зависит от цис- или транс-конфигурации при 6—7-двойной связи исходного кетона и образование указанного количества β -иона является результатом независимой параллельно протекающей реакции.

Исходя из представлений Ружички (⁴) о роли неклассического катиона в реакциях циклизации изопреноидов, можно следующим образом представить схему механизма циклизации псевдоиона, которая наиболее полно отвечает всем установленным выше закономерностям



Поскольку оказалось, что структурная направленность циклизации не зависит от конфигурации исходных кетонов, образование конечных продуктов реакции происходит не через промежуточные пространственно фиксированные формы (**I** и **Ia**), стабилизация которых в соответствии с общими закономерностями реакций элиминирования (⁵) должна была бы давать α -ион из транс-псевдоиона и β -ион из его цис-изомера. Исходя из этого необходимо допустить, что основным направлением стабилизации обоих возможных неклассических катионов (**II** и **IIa**), отвечающих транс- и цис-формам псевдоиона, является прямое замыкание цикла с передвижкой двойной связи в α -положение, по аналогии с реакцией Принса и катиотропными перегруппировками. Такое направление реакции делает понятным первоначальное и преимущественное образование α -иона (**IV**) и независимость этого результата от цис- и транс-конфигурации исходного кетона.

Однако наряду с этой основной реакцией имеет место рекомбинация неклассических катионов (**II** и **IIa**) в один и тот же классический катион (**III**), наиболее вероятная стабилизация которого происходит в результате отщепления третичного атома водорода с образованием сопряженной системы β -изомера (**V**). Это побочное направление реакции циклизации объясняет появление в смеси β -иона, количество которого должно зависеть только от соотношения скорости образования катиона (**III**) и скорости прямой циклизации неклассических катионов в α -ион (**IV**).

Изучить кинетику этой побочной и параллельно протекающей реакции не представляется возможным, так как изомеризация α -иона в β -ион должна протекать также через промежуточное образование классического катиона (**III**). Единственной возможностью повлиять на скорость рекомбинации π -комплекса в классический катион могло быть изменение природы растворителя, в котором должна осуществляться низкотемпературная кислотная циклизация псевдоиона. Однако попытка заменить нитропарафины другими растворителями (углеводороды, галоидные алкилы, жидкий

(O_2 , простые и сложные эфиры, жирные кислоты и т. п.) не увенчалась успехом, потому что при низкой температуре эти растворители либо плохо растворяли серную кислоту, либо почти полностью подавляли ее кислые свойства.

Обширный материал по циклизации изопреноидных соединений (⁶) показывает, что исключительное или преимущественное образование α -изомеров является общей закономерностью этой реакции и поэтому предлагаемая схема механизма циклизации, по-видимому, имеет общий характер. Обсуждавшиеся ранее на примере псевдоиона (^{7,8}) схемы механизма циклизации не могут считаться удовлетворительными, так как они не отражают этой основной закономерности.

Экспериментальная часть *

В реакции циклизации использовались: 1) псевдоион, полученный из природного цитраля; 2) транс-псевдоион, полученный из чистого гераниола (регенерированного из кристаллического дифенилуретана с т. пл. 80° и очищенного от примеси дифениламина хроматографией на окиси алюминия) путем окисления и одновременной конденсации с ацетоном (³). Применявшийся транс-псевдоион имел т. кип. $112\text{--}114^\circ/1\text{ мм}$, $n_D^{20} 1,5308$ и давал с выходом 90% 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. $148\text{--}149^\circ$ (метанол-диоксан) (³); 3) смесь транс- и цис-псевдоионов, полученная следующим путем. Очищенный гераниол изомеризовался в нерол ** в присутствии едкого натра (¹⁰). Непрореагировавший гераниол отделялся двукратной обработкой хлористым кальцием. Не реагирующий с хлористым кальцием остаток переводился в дифенилуретан, причем из маточного раствора дифенилуретана выделялось еще некоторое количество дифенилуретана гераниола. Некристаллизующийся остаток после омыления был превращен в спирт, который после хроматографирования на окиси алюминия давал дифенилуретан с т. пл. $54\text{--}60^\circ$ (¹¹). Окисление этого спирта с одновременной конденсацией с ацетоном привело к смеси транс- и цис-псевдоионов, состав которой оценивался путем раскристаллизации их 2,4-динитрофенилгидразонов (метанолдиоксан). Этим путем было показано, что полученная смесь содержит равные количества транс- и цис-псевдоионов, 2,4-динитрофенилгидразоны которых плавятся при $148\text{--}149^\circ$ (метанол-диоксан) и $118\text{--}120^\circ$ (метанол) соответственно (³).

Циклизация псевдоионов. а. К раствору 3,0 мл 100% серной кислоты в 10 мл нитропропана при -70° за 4 мин. прибавлялась охлажденная смесь 2,0 г транс-псевдоиона и 5 мл нитропропана. После перемешивания в течение 1 часа реакционная масса разлагалась выливанием (при перемешивании) в смесь 40 мл воды со льдом и 30 мл гексана. Водная часть трижды экстрагировалась гексаном, гексанный раствор промывался водой, раствором бикарбоната натрия, снова водой и сушился над поташом. После отгонки гексана и нитропропана остаток перегонялся в вакууме. Получено 1,55 г вещества с т. кип. $75\text{--}78^\circ/1\text{ мм}$ и $n_D^{20} 1,500$; остаток 0,3 г. У.-ф. спектр этого продукта циклизации имеет $\lambda_{\text{макс}} 227\text{ м}\mu$, $\epsilon 13400$ и $\lambda_{\text{макс}} 294\text{ м}\mu$, $\epsilon 1300$, что отвечает содержанию 90% α -иона и 12% β -иона.

б. Циклизация смеси транс- и цис-псевдоионов (1:1) проводилась в строго аналогичных условиях и при этом получено 0,8 г продукта с т. кип. $81\text{--}84^\circ/1\text{ мм}$ и $n_D^{19} 1,4990$; остаток 0,5 г. У.-ф. спектр продукта циклизации имеет $\lambda_{\text{макс}} 227\text{ м}\mu$, $\epsilon 12080$ и $\lambda_{\text{макс}} 294\text{ м}\mu$, $\epsilon 1275$, что отвечает содержанию 83% α -иона и 11% β -иона.

в. Циклизация псевдоиона, полученного из природного цитраля в тех же условиях, привела к 1,5 г продукта с т. кип. $78\text{--}81^\circ/1\text{ мм}$

* Выполнена при участии Т. Н. Черновой.

** Имеющиеся в литературе данные (⁹) о возможности выделения нерола путем хроматографии на окиси алюминия продукта реакции геранилбромида с ацетатом калия в растворе диметилформамида оказались ошибочными.

с n_D^{19} 1,5000; остаток 0,3 г. У.-ф. спектр имеет $\lambda_{\text{макс}}$ 227 мμ, ϵ 12790 и $\lambda_{\text{макс}}$ 294 мμ, ϵ 1306, что отвечает содержанию 86% α -иона и 12% β -иона.

г. Попытка изомеризации α -иона в β -ион в строго аналогичных описанным выше условиях привела к выделению практически неизменного α -иона. Изомеризация в этих условиях протекает крайне медленно, и за 10 час. содержание β -иона выросло с 5% в исходном α -ионе до 8% в продукте реакции. У.-ф. спектр исходного α -иона имеет $\lambda_{\text{макс}}$ 227 мμ, ϵ 13300 и $\lambda_{\text{макс}}$ 297 мμ, ϵ 564, что отвечает содержанию 93% α -иона и 5% β -иона; после проведения реакции полученный ион имел $\lambda_{\text{макс}}$ 227 мμ, ϵ 12600 и $\lambda_{\text{макс}}$ 297 мμ, ϵ 830, т. е. содержал 87% α -иона и 8% β -иона.

Циклизация псевдоирона. Необходимый для синтеза псевдоирона 3-метиллиналоол был получен присоединением бромистого водорода к 2,3-диметилбутadienu, конденсацией бромида с натрацетоксиловым эфиром, последующей реакцией ацетиленового синтеза, селективным гидрированием и превращением в первичный спирт по аналогии с синтезом линалоола (⁹). Окислением 3-метиллиналоола с одновременной конденсацией с ацетоном был получен псевдоирон с т. кип. 105—116/1 мм с $n_D^{18,5}$ 1,5340.

К раствору 15 мл 100% серной кислоты в 50 мл нитропропана при -70° за 20 мин. прибавлялся охлажденный раствор 10 г псевдоирона в 25 мл нитропропана. После перемешивания в течение 1 часа реакционная масса разлагалась выливанием (при перемешивании) в смесь 200 мл воды со льдом и 150 мл гексана. Водная часть трижды экстрагировалась гексаном, гексановый раствор промывался водой, раствором бикарбоната натрия, снова водой и сушился над поташом. После отгонки гексана и нитропропана остаток перегонялся в вакууме. Получено 7,3 г продукта циклизации с т. кип. 99—103°/1 мм с n_D^{20} 1,5020. У.-ф. спектр его имеет $\lambda_{\text{макс}}$ 226,5 мμ, ϵ 13610 и $\lambda_{\text{макс}}$ 294 мμ, ϵ 912, что отвечает содержанию 85% α -иона и 7% β -иона.

Присоединение к продукту циклизации одного эквивалента водорода не привело к соединению, дающему индивидуальный семикарбазон, на основании чего необходимо считать, что полученный ирон, по-видимому, является смесью стереоизомерных α -ионов (¹²). Специальные испытания ирона показали, что низкотемпературная циклизация псевдоирона приводит к продукту с весьма ценными парфюмерными свойствами.

Изомеризация α -иона в β -ион. К раствору 3,0 мл 100% серной кислоты в 10 мл нитрометана при -20° за 3 мин. прибавлялась смесь 2,0 г полученного α -иона и 5 мл нитрометана. За следующие 3 мин. температура смеси доводилась до +10°, и реакционная масса перемешивалась еще 10 мин. Разложение и выделение проводилось обычным путем. Получено 1,75 г продукта изомеризации с т. кип. 90—94°/1 мм с n_D^{18} 1,5140. Из 0,8 г продукта было получено 0,4 г семикарбазона β -иона с т. пл. 167—168° (из спирта) (¹²).

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
18 II 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. А. Смит, А. В. Семеновский и др., ДАН, **124**, 1080 (1959). ² В. А. Смит, А. В. Семеновский, В. Ф. Кучеров, Изв. АН СССР, ОХН, № 10, 1848 (1959). ³ Н. Karpeler, H. Grutter, H. Schinz, Helv. chim. acta, **36**, 1862 (1953). ⁴ A. Eschenmoser, L. Ružicka et al., Helv. chim. acta, **38**, 1890 (1955). ⁵ К. К. Ингольд, Механизм реакций и строение органических соединений, ИЛ, 1959, стр. 376. ⁶ В. А. Смит, В. Ф. Кучеров, Усп. хим., **28**, 272 (1959). ⁷ E. E. Royals, Ind. and Eng. Chem., **38**, 546 (1946). ⁸ J. R. Naves, P. Ardizio, Bull. Soc. chim. France, **1954**, 661. ⁹ И. Н. Назаров, Б. П. Гусев, В. И. Гунар, ЖОХ, **28**, 1444 (1958). ¹⁰ A. D. Söhne, W. Poudorf, Герм. пат. 462895; Frdl., **16**, 561 (1927—1929). ¹¹ H. von Soden, W. Treff, Ber., **39**, 904, (1906). ¹² J. R. Naves, Bull. Soc. chim. France, **1954**, 667.

Академик АН КазССР Д. В. СОКОЛЬСКИЙ и Л. П. ДУНИНА

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ПРОПИОЛОВОКИСЛОГО НАТРИЯ НА КАТАЛИЗАТОРАХ Pt, Pd, Ni

В настоящей статье приводятся экспериментальные данные, полученные при изучении каталитических свойств никеля, платины и палладия в реакции гидрогенизации натриевой соли пропиоловой кислоты. Гидрирование идет по схеме:



Скелетный никель готовился выщелачиванием Ni-Al сплава (30% Ni). Платина получалась из окиси (¹), а палладий из гидроокиси палладия на сульфате бария (²) восстановлением водородом непосредственно в «утке». В качестве растворителя использовался 0,1 N водный раствор NaOH. Перед гидрированием катализатор в растворителе насыщался водородом до обратимого водородного потенциала. При гидрировании проводилось изменение потенциала катализатора компенсационным методом относительно 0,1 N каломельного электрода. Пропиоловая кислота вводилась в «утку» в количестве 0,1; 0,2 и 0,3 г и переводилась в соль путем нейтрализации натриевой щелочью. Опыты проводились при 60, 40, 20 и 5°. На одной навеске платины и палладия проводилось последовательно 4 опыта при разных температурах.

На рис. 1 представлены кинетические и потенциальные кривые гидрирования 0,262 г пропиоловокислого натрия на Pd, Ni, Pt при 40° в водно-щелочной среде (0,1 N NaOH).

Кинетические кривые нам представляется возможным разделить на два участка: от начала гидрирования до поглощения 64 мл водорода и от этой точки до конца. Данными полярографического анализа было показано, что на этапе, соответствующем первому участку кривой, гидрируется тройная связь пропиоловокислого натрия на 93—94%, на втором этапе гидрируется двойная связь акрилата натрия и остаток тройной связи пропиоловокислого натрия.

Как видно из рис. 1, на скелетном никеле тройная связь гидрируется с монотонно убывающей скоростью. Переход от гидрирования тройной связи к двойной на кинетической кривой выражен резким переломом, за которым следует повышение скорости реакции, характерное для гидрирования двойной связи.

Таким образом, скорость гидрирования двойной связи пропиоловокислого натрия меньше скорости гидрирования двойной связи акрилата натрия. Смещение потенциала катализатора в анодную сторону при внесении соли в раствор составляет 60 мв, изменение его во время гидрирования тройной связи весьма незначительно. На палладии переход от гидрирования тройной связи к двойной выражен менее отчетливо. Тройная связь гидрируется с значительно меньшей, чем двойная связь, но постепенно возрастающей скоростью. Потенциал катализатора смещается в анодную область на 90 мв и становится постоянным, пока не прогидрируется основная масса тройной связи.

В отличие от палладия и скелетного никеля, на платине пропиоловокислый натрий гидрируется почти по нулевому порядку, но с достаточно хорошей селективностью (до 94%). Смещение потенциала катализатора в анодную сторону составляет 50 мв, и тройная связь гидрируется при потенциале 1020 мв.

Переход от гидрирования тройной связи к двойной также хорошо отмечается на потенциальных кривых резким изменением потенциала катализатора. Как отмечалось выше, при гидрировании тройной связи пропиоловокислого натрия потенциал катализатора остается почти постоянным. Но к концу гидрирования тройной связи на Pt и Pd потенциал катализатора резко смещается в катодную область, увеличиваясь по абсолютному значению на 25 мв на Pt и на 85 мв на Pd. Однако на скелетном никеле к концу гидрирования тройной связи отмечается смещением потенциала катализатора в анодную сторону на 20—30 мв.

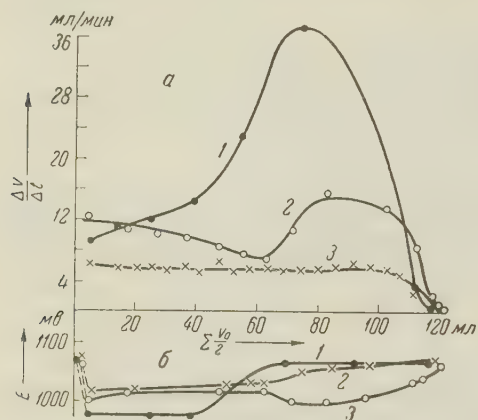


Рис. 1. Кинетические (а) и потенциальные (б) кривые гидрирования 0,262 г пропиоловокислого натрия. Растворитель 0,1 N NaOH в воде, $t = 40^\circ$. 1 — на Pd, 2 — на Ni, 3 — на Pt

Первое вполне объяснимо, если учесть, что молекулы с тройной связью адсорбируются прочнее молекул с двойной связью. Несколько необычное поведение потенциала катализатора при гидрировании двойной связи на скелетном Ni, очевидно, связано с внутридиффузионными факторами, с неодинаковой способностью проникновения различных молекул в поры катализатора (3).

В работе было изучено также влияние концентрации пропиоловокислого натрия на кинетику его гидрогенизации. Эта зависимость представлена на рис. 2. Из рис. 2 видно, что скорость гидрирования тройной связи уменьшается с увеличением концентрации пропиоловокислого натрия, а скорость гидрирования двойной связи растет. Для платины и палладия получены аналогичные результаты.

Основываясь на ранее высказанных взглядах (4,5), мы полагаем, что гидрирование тройной связи пропиоловокислого натрия лимитируется активацией водорода. Это, очевидно, связано с тем, что пропиоловокислый натрий прочно адсорбируется тройной связью на поверхности катализатора вытесняя водород. Естественно, увеличение концентрации пропиоловокислого натрия в растворе приводит к недостатку активного водорода на поверхности катализатора, что отрицательно сказывается на скорости гидрирования тройной связи, причем на скелетном никеле это проявляется в большей степени, чем на палладии. Недостаток водорода на палладии может

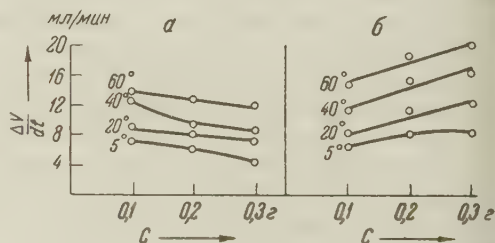


Рис. 2. Влияние концентрации пропиоловокислого натрия на скорость его гидрогенизации на скелетном никелевом катализаторе. Растворитель — 0,1 N NaOH в воде. а — скорость гидрирования тройной связи, б — скорость гидрирования двойной связи

компенсироваться за счет выхода на поверхность катализатора растворенного или глубинного водорода, используемого в основном на гидрирование тройной связи.

Двойная связь акрилата натрия не обладает способностью в той мере вытеснять водород с поверхности катализатора, которая характерна для тройной связи. Поэтому во второй половине реакции водород получает возможность активироваться на поверхности катализатора, а это приводит к значительному росту скорости гидрирования на скелетном никеле и палладии.

Стадией, лимитирующей процесс, становится активация непредельного соединения. Об этом также свидетельствует уменьшение энергии активации на скелетном никеле с 8,0 до 6,0 ккал/моль, на палладии с 10,0 до 7,0 ккал/моль.

Казахский государственный университет
им. С. М. Кирова

Поступило
6 II 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ V. L. Framp ton, F. D. Edwards, H. K. Henze, J. Am. Chem. Soc., 73, 4432 (1951). ² R. Kuhn, H. Naas, Angew. Chem., 67, 24, 785 (1955). ³ Д. В. Соколовский, Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1955, стр. 588. ⁴ Д. В. Соколовский, Вестн. АН КазССР, 8, 71 (1954). ⁵ Д. В. Соколовский, Тр. Инст. хим. наук АН КазССР, 2, Алма-Ата, 1958, стр. 3.

Академик В. И. СПИЦЫН и В. Я. КАБАНОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ОБРАЗОВАНИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ВОЛЬФРАМА ДИЛАТОМЕТРИЧЕСКИМ И СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДАМИ

Механизм реакций образования водных высокомолекулярных соединений вольфрама, возникающих в подкисленном растворе нормально вольфрамата натрия, изучен еще недостаточно. Одним из нас^(1,2) было установлено, что протекающие здесь реакции являются медленными и в них играет существенную роль одновременное присутствие в растворе ионов гидроксония, вольфрамат-ионов и молекул вольфрамовой кислоты, взаимодействующих между собой за счет образования водородных связей.

При кристаллизации соединений из водного раствора часть водородных связей может заменяться связью типа разрывов WO_4^{2-} , за счет обобществления атомов кислорода.

Нами была изучена дилатометрическим и спектрофотометрическим методами кинетика процессов (происходящих при подкислении нормально вольфрамата натрия), приводящих к образованию аквополисоединения паравольфрамата и его кристаллизации из водного раствора. Дилатометр представлял собой шар объемом 108 см³ с длинным капилляром. Температура дилатометра в термостате поддерживалась с точностью $\pm 0,01 - 0,02^\circ$. Счет объема раствора в капилляре производился при помощи окуляра микроскопа с точностью $\pm 3 \cdot 10^{-4}$ мл. Было установлено, что температура внутри дилатометра в течение всего опыта равна температуре термостата. Подкисленные азотной кислотой растворы Na_2WO_4 засасывались через

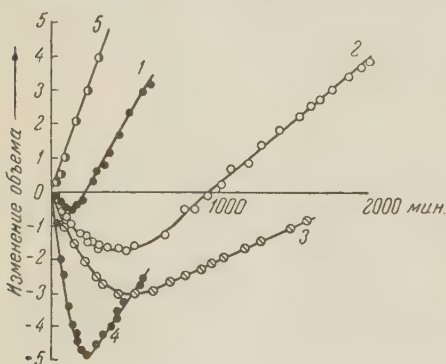


Рис. 1. Дилатометрические кривые. Концентрация $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ 1 мол/л; цена деления по оси ординат $5,3 \cdot 10^{-3}$ мл. 1 — pH 8,2; $H^+/WO_4^{2-} = 0,70$; $t = 26,7^\circ$; 2 — pH 6,3; $H^+/WO_4^{2-} = 1,14$; $t = 26,7^\circ$; 3 — pH 5,7; $H^+/WO_4^{2-} = 1,16$; $t = 26,7^\circ$; 4 — pH 8,2; $H^+/WO_4^{2-} = 0,70$; $t = 47,5^\circ$; 5 — кристаллизация чистого паравольфрамата. Концентрация $Na_{10}W_{12}O_{41} \cdot 28 H_2O$ 0,0061 мол/л

капилляр с помощью вакуумной установки. Между началом первого измерения и подкислением проходило 30—40 мин. — время, необходимое для установления теплового равновесия. Поскольку процесс идет в течение нескольких часов, пренебрежение этим временем не может сказаться на окончательном интересовавшем нас порядке реакции.

Кривая изменения объемов имеет минимум (рис. 1). Уменьшение объема раствора связано с образованием соединения — паравольфрамата натрия, а увеличение — с его кристаллизацией. Были детально исследованы обе ветви кривой. Порядок процесса образования аквополисоединения по концентрации WO_4^{2-} -ионов, вычисленный на основе начальных

скоростей, оказался равным 1 (рис. 2) при постоянном отношении H^+/WO_4^{2-} , где H^+ соответствует количеству кислоты, добавленной к раствору Na_2WO_4 .

Изучался также процесс кристаллизации образующейся соли. Было установлено, что увеличение объема раствора строго пропорционально количеству выкристаллизовавшейся соли. При pH 8,2 и концентрации Na_2WO_4 1 мол/л изменение объема раствора составляло $0,6 \cdot 10^{-2}$ мл/г. Поскольку при данном отношении H^+/WO_4^{2-} количество образующегося паравольфрамата натрия прямо пропорционально концентрации Na_2WO_4 , то в уравнении скорости кристаллизации соли $V_k = K_k C_p^n$, где V — на-

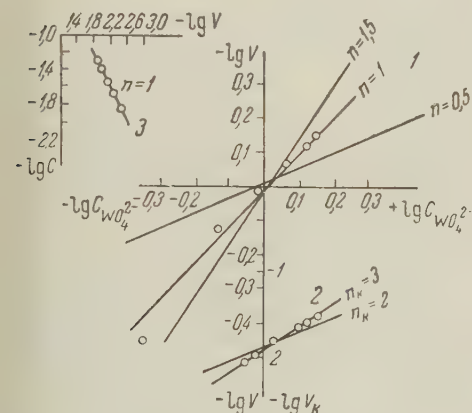


Рис. 2. Определение порядка реакций образования и процесса кристаллизации паравольфрамата натрия по dilatометрическим и спектрофотометрическим данным. 1 — образование паравольфрамата (дилатометрический метод); pH 5,7; $H^+/WO_4^{2-} = 1,16$; $t = 26,7^\circ$; 2 — кристаллизация паравольфрамата из подкисленного раствора Na_2WO_4 ; $H^+/WO_4^{2-} = 0,70$; pH 8,2; $t = 26,7^\circ$; 3 — образование гексавольфрамат-ионов (спектрофотометрический метод); $H^+/WO_4^{2-} = 0,73$; pH 6,6; $t = 100^\circ$

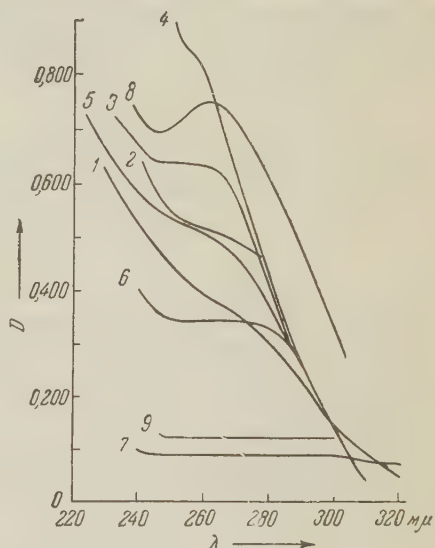


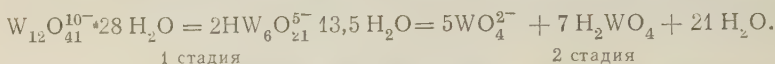
Рис. 3. У-ф. спектры поглощения. 1 — свежеприготовленный подкисленный раствор Na_2WO_4 ; концентрация 0,03 мол/л; pH 6,6; $H^+/WO_4^{2-} = 0,73$; $t = 100^\circ$; 2 — через 15 мин.; 3 — через 60 мин.; при измерении растворы разбавлялись в 100 раз; 4 — свежеприготовленный раствор $Na_{10}W_{12}O_{41} \cdot 28H_2O$; конц. $2,86 \cdot 10^{-5}$ мол/л; $t = 100^\circ$; 5 — через 2 мин.; 6 — через 4 часа; 7 — через 16 час.; 8 — раствор $Na_{10}W_{12}O_{41} \cdot 28H_2O$; концентрация $2,86 \cdot 10^{-3}$ мол/л; время выдержки 10 час.; $t = 100^\circ$; при измерении раствор разбавлялся в 100 раз; 9 — суспензия H_2WO_4 в воде ($\sim 5 \cdot 10^{-3}$ г/л)

чальная скорость кристаллизации, C_p — концентрация паравольфрамата и K_k — константа, для определения порядка процесса кристаллизации можно подставить вместо концентрации паравольфрамата концентрацию Na_2WO_4 . Порядок процесса кристаллизации паравольфрамата натрия из подкисленного раствора нормального вольфрамата натрия при $H^+/WO_4^{2-} = \text{const}$ по концентрации WO_4^{2-} -ионов оказался равным 3 (рис. 2).

Измерение спектров поглощения производилось на спектрофотометре СФ-4 в ультрафиолетовой области с применением термостатированных кварцевых кювет толщиной 1 см. Спектры поглощения подкисленного раствора Na_2WO_4 (рис. 3), снятые сразу же после подкисления, представляют собой кривую, круто падающую вниз. Однако через некоторое время на кривой появляется площадка с центром при $\lambda = 256$ мк, характерная для спектра гексавольфрамат-ионов, полученных при распаде аниона паравольфрамата $W_{12}O_{41}^{10-}$ (3). Кинетика процесса образования гексавольфрамат-ионов подробно изучалась путем измерения интенсивно-

сти поглощения при $\lambda = 256$ мμ во времени (рис. 4). Порядок реакции по WO_4^{2-} , определенный с помощью начальных скоростей при постоянном отношении $\text{H}^+/\text{WO}_4^{2-}$, оказался равным 1 (рис. 2). По изменению начальных скоростей V_1, V_2 , в зависимости от температур T_1, T_2 , была определена по формуле $V_1, V_2 = e^{-\frac{E}{RT_1}} / e^{-\frac{E}{RT_2}}$ энергия активации, оказавшаяся равной 10,8 ккал/моль (рис. 4).

Спектрофотометрическим методом изучался также процесс распада паравольфрамат-аниона. Установлено, что при концентрации паравольфрамата $\sim 10^{-5}$ мол/л распад происходит в две стадии (рис. 3 и 4, кривые 7' и 7''):



Первая стадия, представляющая собой реакцию деполимеризации паравольфрамат-ионов в гексавольфрамат-ионы, идет по первому

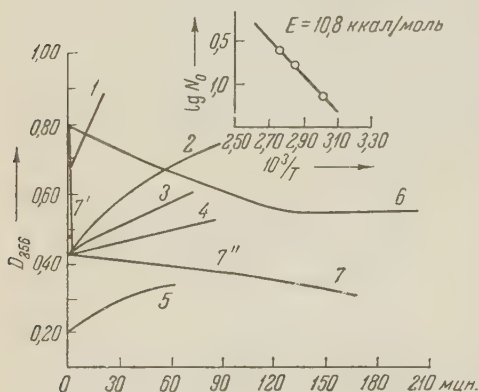


Рис. 4. Изменение оптической плотности при $\lambda = 256$ мμ, отвечающее образованию гексавольфрамат-ионов в подкисленном растворе нормального вольфрамата и распаду паравольфрамат-аниона. Образование гексавольфрамат-ионов; рН 6,6; $\text{H}^+/\text{WO}_4^{2-} = 0,73$. Концентрация Na_2WO_4 и температура опытов: 1 — 0,05 мол/л; $t = 100^\circ$; 2 — 0,03 мол/л; $t = 100^\circ$; 3 — 0,03 мол/л; $t = 79^\circ$; 4 — 0,03 мол/л; $t = 60^\circ$; 5 — 0,015 мол/л; $t = 100^\circ$. При измерении растворы разбавлялись в 100 раз. Распад паравольфрамат-аниона. Концентрация $\text{Na}_1\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 28 \text{H}_2\text{O}$ $2,8 \cdot 10^{-5}$ мол/л; 6 — $t = 43,7^\circ$; 7 — $t = 100^\circ$ (видны две стадии распада, отвечающие кривым 7' и 7'')

порядку с энергией активации 6 ккал/моль, а вторая, отвечающая полному расщеплению гексавольфрамат-ионов до WO_4^{2-} и H_2WO_4 , характеризуется энергией активации 11,5 ккал/моль и идет также по первому порядку.

Большая разница в энергиях активации двух стадий распада паравольфрамат-аниона может указывать на наличие в нем разных типов химических связей. При более высоких концентрациях паравольфрамата ($\sim 10^3$ мол/л) процесс идет несколько по-другому: первая стадия остается той же, а вторая отвечает не расщеплению гексавольфрамат-иона, а превращению его в анион, родственный метавольфрамату, с чем связано появление максимума на спектрофотометрической кривой (рис. 3), схожего с максимумом от метавольфрамат-иона (3). Кинетика этого процесса нами подробно не исследовалась.

В общем виде процесс образования водных высокомолекулярных вольфрамовых соединений можно представить себе следующим об-

разом: при подкислении раствора Na_2WO_4 в нем образуется комплекс, включающий в свой состав молекулы H_2WO_4 , ионы WO_4^{2-} или HWO_4^- и HO_3^+ , связанные между собой водородными связями. Молекулярный вес такого агрегата может быть различным в зависимости от рН. В более кислых растворах он достигает больших значений за счет присоединения дополнительных молекул H_2WO_4 (3). Такие комплексы в растворе неустойчивы и постепенно перегруппировываются с переходом водородной связи в связи через кислородные мостики с отщеплением воды. При этом может происходить и частичный распад комплекса. В таком случае скорость реакции

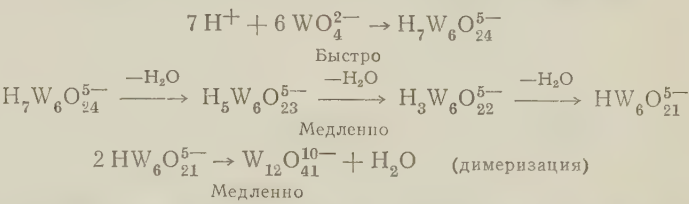
$$V = K C_{\text{компл}}^n \quad (1)$$

где $C_{\text{компл}}$ — концентрация комплексов, K — константа скорости реакции. При $H^+/WO_4^{2-} = \text{const}$ величина $C_{\text{компл}}$ прямо пропорциональна концентрации Na_2WO_4 :

$$C_{\text{компл}} = \alpha C_{WO_4^{2-}} \tag{2}$$

(α — коэффициент пропорциональности). Подставляя (2) в (1), получаем $V = K(\alpha C_{WO_4^{2-}})^n$ и далее $\lg V = \lg K + n \lg \alpha + n \lg C_{WO_4^{2-}}$. Для процесса перегруппировки n должно быть равно 1, что отвечает полученным нами экспериментальным данным.

С указанной точки зрения, например, процесс образования паравольфрамата натрия $Na_{10}W_{12}O_{41} \cdot 28 H_2O$ можно представить следующим образом:



Скорость процесса лимитируется кинетикой перегруппировки промежуточного метастабильного комплекса $H_7W_6O_{24}^{5-}$, построенного целиком на основе водородных связей и содержащего, кроме того, связанную воду. Структурную формулу этого комплекса можно изобразить как $[H_3O(WO_4)_3(HWO_4)_3(H_3O)_3(H_2O)_n]^{5-}$ или $[3H_2WO_4(WO_4)_2(HWO_4)_n(H_2O)]^{5-}$. В получающихся промежуточных полианионах имеется различное сочетание водородных связей и связей через кислородные мостики. При более высоких концентрациях Na_2WO_4 каждый из указанных полианионов способен димеризоваться, давая анионы, состав которых лежит в пределах $H_{10}W_{12}O_{46}^{10-} \dots W_{12}O_{41}^{10-}$.

По нашим представлениям суммарные формулы паравольфрамата можно изобразить как:

- 1) $Na_{10}H_{10}W_{12}O_{46} \cdot 23H_2O$;

2) $Na_{10}H_8W_{12}O_{45} \cdot 24H_2O$;

3) $Na_{10}H_6W_{12}O_{44} \cdot 25H_2O$;

4) $Na_{10}H_4W_{12}O_{43} \cdot 26H_2O$;

5) $Na_{10}H_2W_{12}O_{42} \cdot 27H_2O$;

6) $Na_{10}W_{12}O_{41} \cdot 28H_2O$.

В первой формуле десять водородных связей, а в последней — все связи осуществляются через кислородные мостики. Следует отметить, что атомы водорода, образующие водородные связи, неспособны на замещение, так как последнее привело бы к распаду данного аниона. Соответствие паравольфрамата той или иной из указанных формул зависит от условий получения и существования соединения. Таким образом может быть разъяснено кажущееся противоречие, состоящее в том, что согласно рентгеноструктурным данным (4) паравольфрамату отвечает анион $W_{12}O_{46}^{10-}$, а не $W_{12}O_{41}^{10-}$, как следует из химических исследований.

Аналогичный случай недавно описан для пентабората калия (5), состоящие атомы водорода в котором, установленное с помощью ядерного протонного резонанса, отвечает формуле $KN_4B_5O_{10} \cdot 2H_2O$. Менее вероятно ранее предложенная формула $K(H_3O)_2(H_2B_5O_{10})$ (6).

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
14 III 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Викт. И. Спицын, Е. А. Торченкова, ДАН, **95**, 293 (1954). ² Викт. И. Спицын, ЖНХ, **2**, 502 (1957). ³ Викт. И. Спицын, Г. Н. Пирогова, ДАН, **115**, 322 (1957). ⁴ I. Lindqvist, Acta Cryst., **5**, 667 (1952). ⁵ A. Smith, R. Richards, Trans. Farad. Soc., **48**, 307 (1952). ⁶ W. H. Zachariasen, Zs. Kristallogr., **98**, 266 (1937).

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, А. В. БОГДАНОВА, Т. М. УШАКОВА и Б. В. ЛОПАТИН

ВИНИЛОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ В ДИЕНОВОМ СИНТЕЗЕ
СТЕРЕОСПЕЦИФИЧЕСКАЯ НАПРАВЛЕННОСТЬ
ДИЕНОВОГО СИНТЕЗА ВИНЛАРИЛОВЫХ ЭФИРОВ
С ЦИКЛОПЕНТАДИЕНОМ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

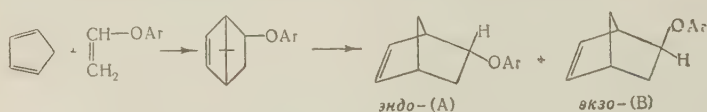
(Представлено академиком Б. А. Казанским 24 II 1960)

В предыдущих сообщениях была показана возможность участия в реакции диенового синтеза с циклопентадиеном и гексахлорциклопентадиеном простых виниловых и тиовиниловых эфиров (¹⁻³). Оказалось, что наибольшей диенофильной активностью обладает двойная связь у винилариловых и тиовиниловых эфиров. Для более полной характеристики полученных аддуктов необходимо было изучить их стереохимию, а также стереоспецифическую направленность реакции в зависимости от температуры.

Исследование стереохимии реакции циклических диенов с диенофилами, содержащими группы с кратными связями или неподеленными парами электронов, привело к правилу Альдера (⁴) о «накоплении ненасыщенности», согласно которому преимущественно образуется аддукт с эндо-конфигурацией. Преимущественное образование эндо-изомера обязано благоприятным кинетическим факторам, хотя термодинамически более выгоден экзо-изомер. При повышении температуры настолько, что становится возможной реакция с более высокой энергией активации, либо при равновесных условиях, наблюдается накопление экзо-формы и расход эндо-формы аддукта (⁵).

В недавно опубликованных работах Альдера (⁶), Мика (⁷), Тейта (⁸) содержатся интересные данные о влиянии заместителей в диенофиле на соотношение образующихся изомерных аддуктов, которое приводит в ряде случаев к преобладанию экзо-изомера.

Ввиду того, что диеновый синтез простых виниловых эфиров протекает при температуре не ниже 170—175°, правило о преобладании в аддукте эндо-формы в данном случае осложняется, и конденсация винилариловых эфиров с циклопентадиеном приводит к образованию аддукта, который является смесью двух изомерных эндо- и экзо-форм.



Ar = C₆H₅ (I), *n*-трет.-C₄H₉C₆H₄ (II), C₁₀H₇ (β) (III)

При рассмотрении литературных данных (^{9,10}) было замечено, что эндо- и экзо-изомеры, имея близкие температуры кипения, отличаются по другим физическим свойствам: эндо-изомер обладает более высокой температурой плавления и меньшей растворимостью. На основании этого кристаллические при комнатной температуре аддукты (IA) и (IIA) и более высокоплавкий аддукт (IIIA), по-видимому, имеют эндо-конфигурацию, а жидкие при комнатной температуре (IB) и (IIB) и низкоплавкий аддукт (IIIB) — экзо-конфигурацию. Используя трудность кристаллизации эндо-2-феноксипицикло-(2,2,1)-гептена-5 (IA), мы определили его показатель преломления и удель-

ный вес. Оказалось, что численные значения этих констант у эндо-аддукта выше, чем у аддукта с экзо-конфигурацией.

Спектроскопическое исследование двух изомерных форм аддуктов (I) и (II) показало, что в и.-к. спектрах обеих форм частоты основных полос

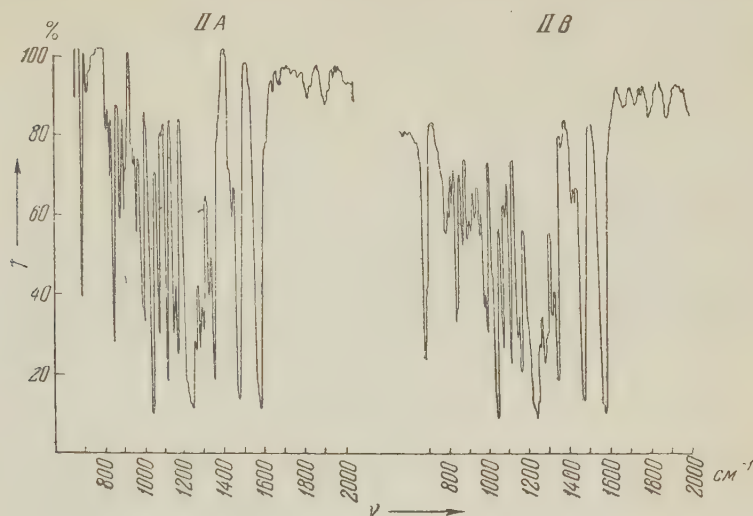


Рис. 1. Спектры эндо-(IA) и экзо-аддуктов (IB)

поглощения совпадают, но каждая форма имеет и ряд собственных полос поглощения. Например, у экзо-аддукта (IB) имеются полосы 1754, 1431, 1381, 1095, 982, 923, 804 cm^{-1} , которых нет в спектре эндо-изомера (IA); у эндо-аддукта (IIA) имеются собственные полосы 1402, 1095, 923, 807 cm^{-1} (см. рис. 1 и 2). Для анализа аддуктов, полученных при возрастающих температурах, на содержание эндо- и экзо-изомеров мы использовали дан-

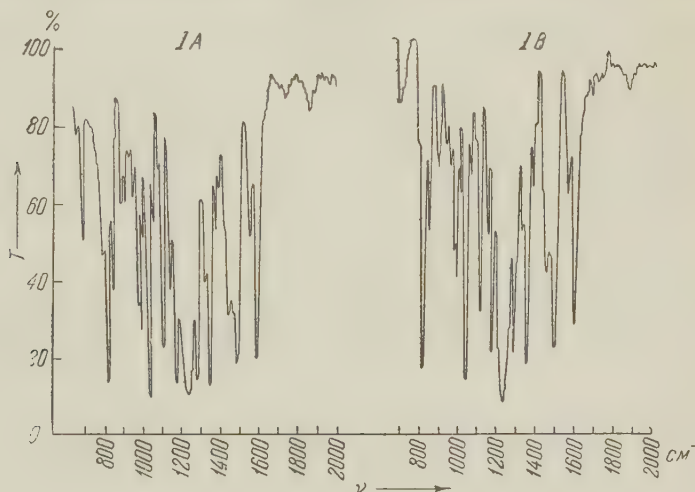


Рис. 2. Спектры эндо-(IIA) и экзо-аддуктов (IIB)

ные, полученные с помощью и.-к. спектров. Собственные полосы поглощения двух изомерных форм оказались непригодными для этих целей вследствие их малой интенсивности.

При изучении и.-к. спектров было замечено резкое различие в интенсивностях полос поглощения, имеющих в спектрах обеих форм. Это

свойство было использовано в аналитических целях на примере фен-оксибициклопентена (I). В случае аддукта (II) это различие выражено менее резко поэтому здесь можно провести только полуколичественные измерения.

При определении состава смеси двух конфигураций в аддукте (I) пользовались методом градуировочного графика. При анализе была выбрана полоса поглощения 685 см^{-1} , интенсивность которой наиболее отличается у изомеров. Так как производилось измерение лишь эффективной интенсивности в максимуме полосы поглощения, то градуировочный график имел ход, значительно отличающийся от прямолинейного. Для построения градуировочного графика (см. рис. 3) использовались искусственно приготовленные смеси, содержащие 0, 50, 67, 83 и 100% экзо-формы. По оси ординат откладывали эффективную

Таблица 1

Т-ра реакции, °С	$\chi_{\text{эф}}$	Содержание изомеров в аддукте, %	
		экзо-форма	эндо-форма
170	3,10	65	35
180	3,15	67	33
200	3,32	74	26
220	3,44	80	20

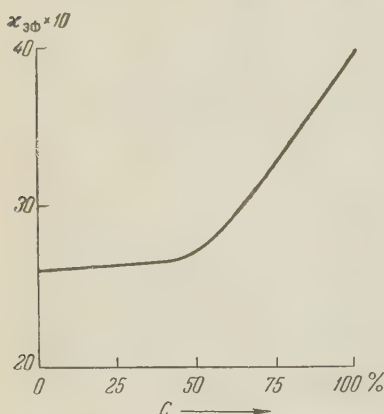


Рис. 3. График для определения содержания экзо-формы в 1-м аддукте

интенсивность ($\chi_{\text{эф}}$), по оси абсцисс — содержание экзо-изомера в процентах. Точность определения равнялась $\pm 3-4\%$ при концентрации в смеси экзо-изомера более 50%, при меньшей его концентрации точность определения должна быть ниже. Результаты анализа приведены в табл. 1.

Таким образом установлено, что аддукты диенового синтеза винилариловых эфиров с циклопентадиеном являются смесью двух изомерных форм, имеющих эндо- и экзо-конфигурации. Найдены условия разделения этих изомеров и сняты их и.-к. спектры, что позволило определять содержание изомеров в смеси. С помощью спектрального анализа показано, что при повышении температуры реакции увеличивается содержание более низкоплав-

Экспериментальная часть

Выделение эндо-, экзо-изомеров 2-феноксипицикло-(2,2,1)-гептена-5 (I). 2-феноксипицикло-(2,2,1)-гептен-5 был получен конденсацией винилфенилового эфира с циклопентадиеном при температурах $165-170^\circ$; $180-182^\circ$; $197-200^\circ$; $217-220^\circ$ по описанной нами ранее методике (1) и имел т. кип. $87-88^\circ/1,5\text{ мм}$; n_D^{20} 1,5500; d_4^{20} 1,0720. Литературные данные (1): т. кип. $114-114,5^\circ/5\text{ мм}$; n_D^{20} 1,5500; d_4^{20} 1,0732. 18,2 г полученного аддукта оставляли с затравкой* при $-10-12^\circ$ на 15—20 час. Выпавшие кристаллы отделяли и перекристаллизовывали из метанола до постоянной температуры плавления. Было получено 5,4 г высокоплавкого изомера (эндо-форма) с т. пл. $39,5-40^\circ$ (из метанола), т. кип. $100,5-101^\circ/2,5\text{ мм}$; n_D^{20} 1,5531; d_4^{20} 1,0732.

Найдено %: С 84,34; 84,44; Н 7,60; 7,72
 $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}$. Вычислено %: С 84,36; Н 7,58

* Затравка была получена следующим образом: 3 г аддукта растворяли в 12 мл сухого серного эфира и оставляли при $-20-30^\circ$ до тех пор, пока не выпадал кристаллический осадок. Кристаллы (0,12 г) быстро при охлаждении отделяли от раствора.

Спектр эндо-изомера см. на рис. 1. Для выделения экзо-изомера 15,5 г полученного аддукта с затравкой оставляли на ночь при 0—2°. Отделение низкоплавкого изомера проводили на фильтре с охлаждением при -4 + 5°. Оставшийся фильтрат подвергали фракционному вымораживанию 4—5 раз, а затем пересаждали из метанола до постоянной температуры плавления. Изомер с экзо-конфигурацией (1,2г) имел т. пл. 3,5—4°; т. кип. 106—106,5°/3 мм; n_D^{20} 1,5483; d_4^{20} 1,0652.

Найдено %: С 84,50; 84,46; Н 7,72; 7,78
 $C_{13}H_{14}O$. Вычислено %: С 84,36; Н 7,58

Выделение эндо-, экзо-изомеров 2-*n*-трет.-бутилфеноксибицикло-(2,2,1)-гептена-5 (II). Конденсацией циклопентадиена и винил-*n*-трет.-бутилфенилового эфира по описанной нами ранее методике ⁽³⁾ был получен 2-*n*-трет.-бутилфеноксибицикло-(2,2,1)-гептен-5 с т. кип. 137,5—139°/2 мм. Литературные данные ⁽³⁾: т. кип. 135—135,5°/1,5 мм. Большая часть полученного аддукта в течение 2 дней стояния при комнатной температуре закристаллизовалась. Кристаллический аддукт, которому была приписана эндо-структура (IIA), имел т. пл. 35—36° (из метанола); т. кип. 135—135,5°/1,5 мм; n_D^{20} 1,5332.

Найдено %: С 84,29; 84,58; Н 9,25; 8,88
 $C_{17}H_{22}O$. Вычислено %: С 84,24; Н 9,15

Не кристаллизующаяся при комнатной температуре часть аддукта (экзо-изомер (IIB)) имела т. пл. 15,5—16,5° из метанола; т. кип. 134—135°/1 мм; n_D^{20} 1,5327; d_{10}^{20} 1,0152; MR_D найдено 74,08; $C_{17}H_{22}O_4F$ вычислено MR_D 73,88.

Найдено %: С 84,27; 83,98; Н 9,17; 9,25
 $C_{17}H_{22}O$. Вычислено %: С 84,24; Н 9,15

Выделение эндо-, экзо-изомеров 2-β-нафтоксибицикло-(2,2,1)-гептена-5 (III).

Полученный по описанной нами ранее методике ⁽³⁾ 2-β-нафтоксибицикло-(2,2,1)-гептен-5 с т. пл. 65,5—67° подвергнут дробной кристаллизации из метанола. Было получено 2 продукта. Эндо-изомер (IIIA) имел т. пл. 72,5—73°.

Найдено %: С 86,60; 86,52; Н 6,98; 7,14
 $C_{17}H_{16}O$. Вычислено %: С 86,40; Н 6,83

Экзо-изомер (IIIB) имел т. пл. 64—65,5°.

Найдено %: С 86,32; 86,28; Н 6,95; 6,96
 $C_{17}H_{16}O$. Вычислено %: С 86,40; Н 6,83

Инфракрасные спектры получены на двухлучевом и.к. спектрофотометре ИКС-14. Спектры получены для растворов веществ в хлороформе при концентрации около 10—15 вес.%. Толщина поглощающего слоя при съемке равнялась 0,01 см. Точность измерения частот полос поглощения ± 5 см⁻¹. Точность измерения процента пропускания ± 1%. Спектры получены при автоматическом раскрытии щелей прибора по закону постоянства энергии. Спектральная ширина равнялась 5—11 см⁻¹.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
 Академии наук СССР

Поступило
 18 II 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, Т. М. Ушакова, Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 1245. ² М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, Т. М. Ушакова, ДАН, 118, № 3, 520 (1958). ³ М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, Т. М. Ушакова, Изв. АН СССР, ОХН, 1960, № 7.
- ⁴ K. Alder, G. Stein, Ann., 525, 247 (1936); Angew. chem., 50, 510 (1937); K. Alder, E. Windemuth, Ber., 71, 1939 (1938); K. Alder, H. F. Rickert, Ann., 543, 1 (1939). ⁵ J. A. Berson, R. D. Reynolds, W. M. Jones, J. Am. Chem. Soc., 78, 6049 (1956). ⁶ K. Alder, R. Hartmann, W. Roth, Ann., 613, 6, (1958). ⁷ J. S. Meek, W. B. Trapp, J. Am. Chem. Soc., 79, 3909 (1957). ⁸ B. E. Tate, A. Bavley, J. Am. Chem. Soc., 79, 6519 (1957). ⁹ J. D. Roberts, E. R. Trumbull, J. W. Bennet, R. Armstrong, J. Am. Chem. Soc., 72, 3116 (1950); J. D. Roberts, C. C. Lee, W. H. Saunders, J. Am. Chem. Soc., 76, 4502 (1954). ¹⁰ P. Hirsjarvy, Acta chem. Scand., 10, 249 (1956).

М. С. БЕЛЕЦКИЙ и М. И. ЕРУСАЛИМСКИЙ

О МЕХАНИЗМЕ ЗАЩИТЫ МАГНИЯ ОТ ОКИСЛЕНИЯ

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 13^{II} 1960)

Чистый магний, длительное время находящийся при комнатной температуре на воздухе, покрывается окисной пленкой, препятствующей проникновению кислорода внутрь металла. С повышением температуры толщина окисной пленки увеличивается. При достижении некоторой предельной температуры Mg воспламеняется и сгорает.

Причина такого поведения магния и взаимодействия его с кислородом объясняется специфичным строением его электронной оболочки. В атоме магния два его валентных электрона, имеющие противоположно направленные спины, в свободном состоянии заполняют подгруппу 3s. Находясь в кристалле, оба валентных электрона каждого атома помещаются на 3s3p-гибридных орбитах, их спины приобретают одинаковые направления. У атомов магния, расположенных на поверхности твердого тела, часть связей не компенсирована и они находятся под воздействием более слабого потенциального поля, созданного окружающими атомами. Поэтому можно считать, что свойства их (поверхностных атомов) более близки к свойствам свободных атомов, чем внутренних. Таким образом, валентные электроны поверхностного слоя атомов магния, находясь в основном в 3S-состоянии, должны легко образовать обменную связь с p-электронами кислорода.

Изложенные представления о механизме окисления магния подтверждены экспериментально, путем введения в поверхностный слой магния неодима, который, по-видимому, перевел валентные 3s-электроны атома магния на более высокий 3p-уровень, оградив их в соответствии с «правилом отбора» от обменной связи с валентными электронами кислорода. Рассмотрение строения электронных оболочек атомов позволило установить, что для указанной цели пригодны не только неодим, но и некоторые другие элементы.

Суждение об окисляемости магния производилось по изменению характера электронографической дифракционной картины, полученной от соответствующих образцов.

Образцы для электронографических исследований готовились в вакуумной напылительной камере, обеспечивающей давление порядка $5-7 \cdot 10^{-6}$ мм, исключающее возможность окисления в ней металла. В качестве подложки для напыляемых металлов использована очень тонкая коллодиевая пленка, натянутая на латунные шайбы. Исходными материалами для напыления служили: 98% неодим и магний-неодимовая лигатура, содержащая 45% неодима. Окислению подвергался магний чистой 99,98%.

Условия напыления металлов сохранялись по мере возможности одинаковыми. Расстояние от коллодиевой пленки до молибденовой спирали равнялось 95–97 мм. Для распыления магния и магний-неодимового сплава ток накала спирали, внутри которой находился один из них, медленно доводился до 5 а, а затем быстро повышался до 7–8 а и поддерживался таким 3–5 сек. Распыление неодима производилось при более высокой температуре. С этой целью ток спирали медленно повышался до 10 а, затем быстро до 18–20 а и поддерживался таким 10–15 сек.

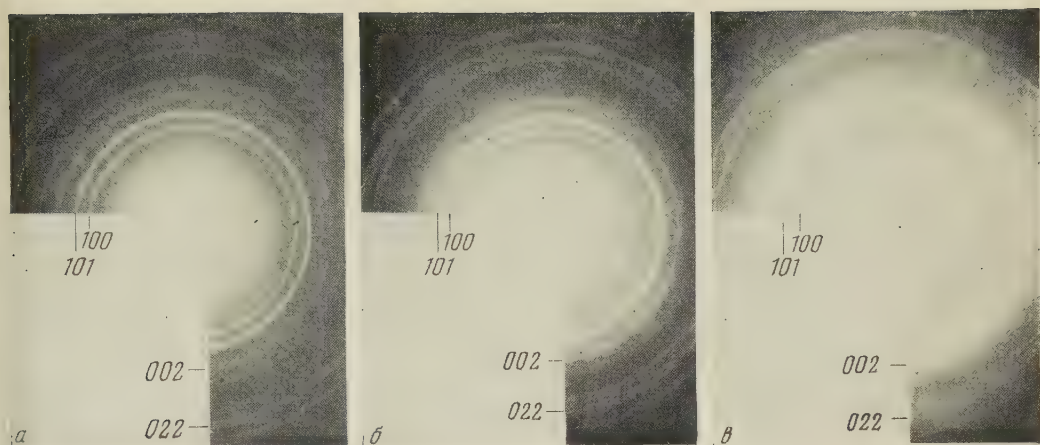


Рис. 1. Электронограмма пленки магния сразу после перенесения из напылительной камеры (а), после нахождения на воздухе в течение 24 час. (б) и то же после 72 час. (в)

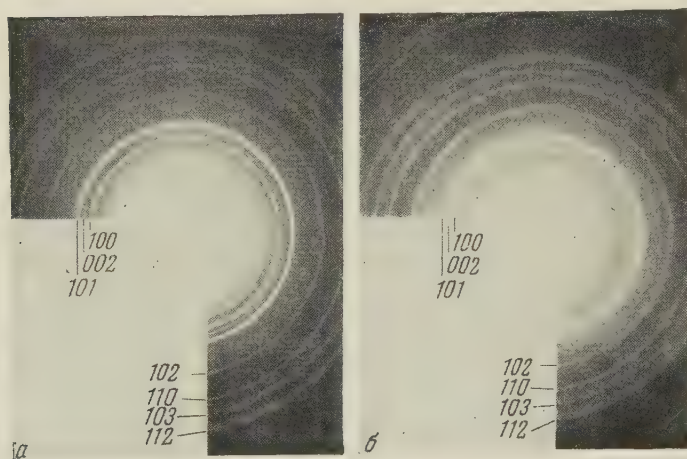


Рис. 2. Электронограмма пленки магния с небольшим количеством Nd, полученная сразу же после напыления (а), то же после месячного нахождения на воздухе (б)

Полученные при указанных условиях металлические пленки после охлаждения в вакууме извлекались из напылительной камеры и быстро помещались в подготовленный к работе электронограф. После первой съемки электронограмм пленки помещались на различное время на воздух при комнатной температуре, после чего вновь подвергались электронографическому исследованию при напряжении 40 кв.

На рис. 1 а, б, в показаны электронограммы напыленных пленок магния, находившихся в соприкосновении с воздухом в течение различных промежутков времени. Оказалось, что скорость окисления чистого магния очень большая. Окись магния образовалась даже в течение очень короткого промежутка времени (1—2 мин.), при перенесении пленки из напылительной камеры в электронограф.

На рис. 1 а показана электронограмма такого образца. На ней кроме интерференционных колец с индексами (100) и (101), характерных для магния, видны также слабые кольца (002) и (022), принадлежащие окиси магния.

На электронограмме той же пленки после пребывания на воздухе в течение 24 час. (рис. 1 б) интерференционные кольца окиси магния значительно большей интенсивности, тогда как интенсивность соответствующих колец от магния уменьшилась.

С дальнейшим увеличением продолжительности пребывания пленки магния на воздухе происходит более полное ее окисление. По электронограмме (рис. 1 в) видно, что количество магния в образце значительно меньше, чем было раньше. Количество окиси магния, наоборот, увеличилось.

Совершенно по-иному происходит окисление неодима. На электронограмме неодима, не подвергавшегося воздействию воздуха, видны четкие интерференционные кольца с индексами (100), (102), (103), (006) и др. После соприкосновения неодима с воздухом при комнатной температуре в течение часа с ним происходят такие изменения, в результате которых на электронограмме некоторые интерференционные кольца исчезают, а другие размываются. Такой характер изменения дифракционной картины может свидетельствовать о начавшемся процессе окисления неодима и уменьшении степени дальнего порядка в расположении атомов в его кристаллической решетке.

Аналогичное исследование проведено также с пленками магния, взаимодействовавшего с неодимом. В этом случае задача заключалась в напылении на поверхность магния такого количества неодима, при котором не образовалось бы интерметаллическое соединение Mg_5Nd , свойства которого значительно отличаются от свойств магния. Такая задача успешно решена экспериментальным подбором режима напыления.

На рис. 2 а помещена электронограмма, полученная сразу же после напыления магния и весьма незначительного количества неодима. Расшифровка электронограммы показала, что все интенсивные интерференционные кольца относятся к магнию. Лишь одно слабое кольцо принадлежит окиси магния. Образование в данном случае окиси возможно за счет небольшого количества кислорода, оставшегося в напылителе, несмотря на поддержание в нем высокого вакуума (10^{-5} мм).

На рис. 2 б показана электронограмма, полученная от пленки магния с неодимом после выдержки ее на воздухе в течение месяца при комнатной температуре. Как видно из этой электронограммы, характер интерференционных колец магния не изменился, несмотря на длительное воздействие на него кислорода воздуха. Это обстоятельство свидетельствует о значительном влиянии атомов неодима на торможение процесса окисления магния. Такое влияние неодима, несомненно, связано с особенностями строения электронной оболочки его атома и атома магния. Как известно, у атома неодима один валентный электрон расположен на 5d- и два электрона на 6s-оболочках. Согласно же правилу отбора на 5d-оболочке могут находиться 10 электронов.

Наличие на последних электронограммах интерференционных колец только от магния свидетельствует о весьма малых количествах неодима в образцах. Поэтому можно предположить, согласно теории строения полупроводников⁽²⁾, что у атомов неодима, находящихся в исследуемых образцах имеющиеся энергетические зоны не перекрываются и что распределение электронов в них такое же, как у свободных атомов.

Всесоюзный научно-исследовательский
алюминиево-магниевый институт

Поступило
6 II 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ю м - Р о з е р и, Атомная теория для металлургов, М., 1954. ² А. Ф. И о ф ф е
Теория полупроводников, Изд. АН СССР, 1957.

В. М. БЕЛОУСОВ, Я. Б. ГОРОХОВАТСКИЙ, М. Я. РУБАНИК
и А. В. ГЕРШИНГОРИНА

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ПРОПИЛЕНА И АКРОЛЕИНА НА МЕДНОМ КОНТАКТЕ *

(Представлено академиком А. А. Баландиным 15 II 1960)

При мягком каталитическом окислении углеводородов наряду с целевым кислородсодержащим соединением, обычно, образуются продукты полного сгорания — углекислый газ и вода. При селективном ведении окисления этилена в окись этилена (^{1,2}), нафталина во фталевый ангидрид (³) и в ряде других случаев CO₂ образуется не через целевой продукт, а по параллельному независимому пути. Механизму окисления пропилена в акролеин посвящено ограниченное число работ (^{4,5}), из которых не представлялось возможным сделать вывод о путях образования углекислого газа в этом процессе.

Таблица 1

Окисление пропилена и акролеина в пустом стеклянном реакторе и на карборундовом носителе. Диаметр реактора 16 мм высота обогреваемой зоны 80 мм, скорость потока смеси 121—133 см³/мин.

Условия опыта	Окисление пропилена				Степень превращ. O ₂ , %	Окисление акролеина			Степень превращ. C ₃ H ₄ O, %
	т-ра °C	Газы после реактора, %				т-ра °C	Газы после реактора, %		
		C ₃ H ₄ O	CO ₂	O ₂			C ₃ H ₄ O	CO ₂	
Пустой реактор	380	следы	—	5,0	0	300	1,61	0,00	0
						350	1,53	0,05	1
						400	1,55		7*
						430	1,24	0,54	17
На карбо- рундовом носителе	381	следы	—	4,8	0	349	1,50	0,03	1
	419	0,04	—	5,0	0	400	1,50		8*
						431	1,20	0,48	19

* Рассчитанные значения.

Для выяснения этого вопроса была исследована зависимость концентраций образующихся при окислении C₃H₆ веществ от времени контактирования, а также изучено окисление акролеина и пропилена в сходных условиях на одних и тех же образцах катализатора. Катализатор готовили путем нанесения Cu(NO₃)₂ из раствора на кусочки карборунда (зерном 2—3 мм) и последующего прокалывания его при 400—450° в токе воздуха. Исследование проводилось проточным методом в условиях, свободных от диффузионного торможения, что было установлено специальными опытами. При окислении пропилена использовалась исходная смесь, содержащая 4,8—5,1% O₂; 20—21% C₃H₆ и 74—75% N₂ при τ = 0,4—0,8 сек.; в отходящих после контактирования газах содержание акролеина достигало 0,4—0,6%, а концентрация кислорода понижалась на 1—3%. При окислении акролеина применялись исходные смеси 1,4—1,6% C₃H₄O, 3,2—3,6%

* Работа доложена на Всесоюзной конференции по органическому катализу 19 ноября 1959 г.

O_2 и 95% N_2 . Акролеин определяли бромид-броматным методом; углекислый газ при малых его количествах в смеси определяли поглощением титрованным раствором $Ba(OH)_2$, при больших количествах — газовым анализом. C_3H_6 , O_2 и CO определяли также газоанализатором ВТИ-2.

Из приведенных в табл. 1 данных видно, что в применявшемся нами пустом реакторе и на носителе в интервале $300-400^\circ$ ни пропилен, ни акролеин практически не окислялись, хотя акролеин оказался менее стойким, чем пропилен.

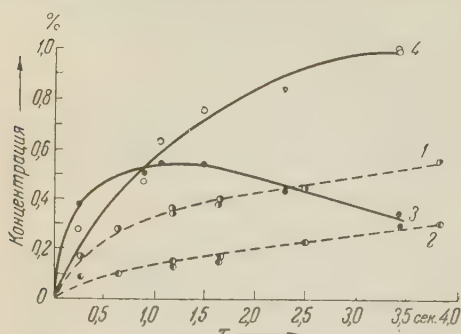
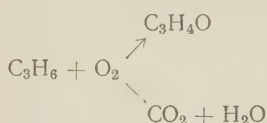
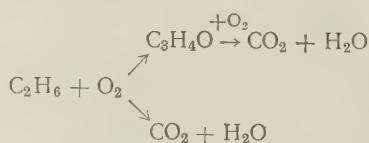


Рис. 1. Зависимость концентрации образующихся акролеина и углекислого газа от времени контактирования. 1 — C_3H_4O , 320° ; 2 — $CO_2/3$, 320° ; 3 — C_3H_4O , 380° ; 4 — $CO_2/3$, 380°

320 и 380° видно, что при низкой температуре с увеличением τ количества C_3H_4O и CO_2 непрерывно возрастают. При этом избирательность в широком интервале τ ($0,28-3,87$ сек.) изменяется очень мало (рис. 2). Это свидетельствует о преимущественно параллельном образовании акролеина и двуокиси углерода из пропилена по независимым друг от друга путям при температуре 320° :



При 380° кривая изменения концентрации акролеина при значении $\tau = 1,2$ сек. проходит через максимум; количество углекислого газа непрерывно растет, избирательность уменьшается; все это однозначно свидетельствует об окислении образующегося акролеина. При данной температуре углекислый газ образуется по параллельно-последовательной схеме:



Окисление акролеина. Окисление акролеина изучалось на нескольких образцах катализатора, содержащих различное количество меди в единице объема; на таких же образцах было исследовано окисление пропилена. Как правило, на образцах, содержавших большее количество меди (9 г Si на 1 л катализатора), процесс начинался уже при температурах ниже 300° ; при $310-320^\circ$ и $\tau = 0,8$ сек. количество CO_2 в продуктах реакции составляло $0,3-0,4\%$ (рис. 3). На контактах с меньшим содержанием

Влияние времени контактирования. Изменение времени контактирования τ осуществлялось изменением скорости потока реакционной смеси и количества катализатора. При работе с большим количеством ката первые 2 см^3 его рассредоточивались носителем, благодаря чему перепад температуры по слою, даже при больших степенях превращения не превышал $3-4^\circ$. Из приведенных на рис. 1 данных по зависимости концентраций образующихся C_3H_4O и CO_2 от τ при

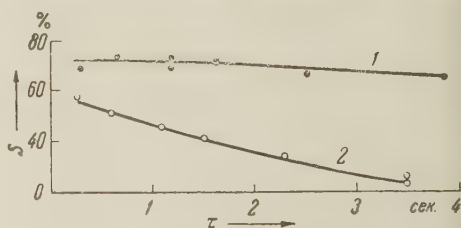


Рис. 2. Зависимость избирательности окисления пропилена в акролеин от времени контактирования при 320° (1) и 380° (2)

еди (2,5 г Си на 1 л) окисление акролеина начиналось лишь выше 310—20° (рис. 4). Уменьшение времени контактирования значительно снижало скорость процесса. Так при $\tau = 0,8$ сек. на катализаторе, содержащем 9 г Си/л окислялось при 360° свыше 30%, а при 380° половина исходного акролеина (рис. 3). При $\tau = 0,4$ сек. на подобном контакте (10 г/л) количество окислившегося акролеина при 355° составляло лишь 10%, а при 385°—30% от исходного.

Таким образом, при обычных температурах каталитического синтеза акролеина (330—370°) последний способен подвергаться частичному окислению. Однако, как показали наши опыты, на одних и тех же контактах

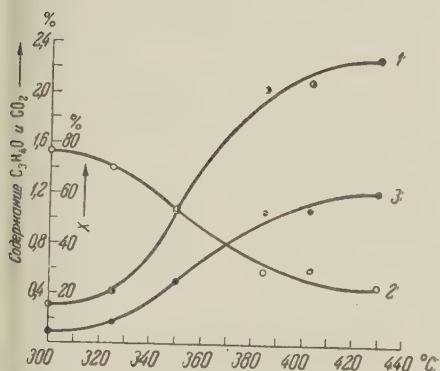


Рис. 3. Зависимость окисления акролеина от температуры на катализаторе, содержащем 9 г Си/л. 1 — CO_2 ; 2 — C_3H_4O ; 3 — степень превращения C_3H_4O (X)

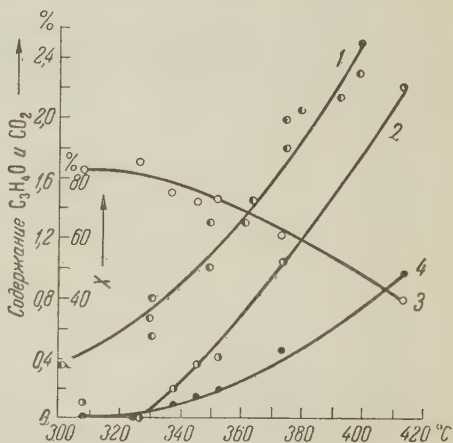


Рис. 4. Зависимость окисления акролеина и образования CO_2 при окислении пропилена от температуры на катализаторе, содержащем 2,5 г Си/л. 1 — образование CO_2 при окислении C_3H_6 ; 2 — образование CO_2 при окислении C_3H_4O ; 3 — падение концентрации C_3H_4O при его окислении; 4 — степень окисления $[C_3H_4O]$ (X)

окисление пропилена и образование заметного количества двуокси углерода начиналось, обычно, при более низких температурах, чем превращение акролеина. На рис. 4, 1 приведено количество CO_2 , образующегося при окислении C_3H_6 в тех же условиях, что и окисление C_3H_4O . Видно, что при данной температуре из пропилена получается больше CO_2 , чем при окислении C_3H_4O . Это нельзя объяснить, если считать, что весь углекислый газ образуется через акролеин.

Данные по окислению пропилена и акролеина подтверждают сделанный выше вывод о параллельном образовании C_3H_4O и CO_2 при низких температурах (300—325°) и параллельно-последовательном течении процесса при более высоких.

В одной из опубликованных в последнее время работ ⁽⁶⁾ утверждается, что окисление пропилена на медных контактах идет по параллельно-последовательной схеме, причем доля последовательной реакции больше доли параллельной. Авторы указанной работы вели процесс при больших временах контактирования ($\tau = 1,2$ сек.) и высокой температуре (396°), при которой окисление происходит неселективно. Как следует из наших данных, при таких температурах и временах контакта CO_2 действительно образуется как параллельно с образованием акролеина, так и через его окисление, причем окисление C_3H_4O происходит в большой степени. При селективном же ведении процесса окисления пропилена происходит, главным образом, параллельное образование C_3H_4O и CO_2 . Решающим фактором,

определяющим доли параллельного и последовательного процессов, является температура катализа. Точную температурную границу начала заметного доокисления акролеина определить трудно, так как она зависит от количества меди на носителе и времени контактирования.

Как показано в ряде работ (^{7, 8}) исходная окись меди в процессе катализа восстанавливается до закиси, на которой и происходит окисление пропилена в акролеин. Представляло интерес выяснить активность различных фаз по отношению к реакции окисления акролеина. Для этого катализатор предварительно обрабатывали либо водородом с целью его восстановления, либо кислородом для окисления до CuO , после чего проводили испытание его активности. Сделать количественный вывод о протекании окисления на той или иной изолированной фазе (CuO , Cu_2O или Cu) не представляется возможным, так как при впуске смеси поверхность катализатора сразу же начинает изменять под ее воздействием свой химический состав. Однако из табл. 2 видно, что во всех случаях после

Таблица 2

Окисление акролеина на восстановленном или окисленном медном катализаторе

№ опыта	Условия обработки катализатора	Т-ра опыта, °C	Состав отходящих газов, %			Степень превращ. $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$, %
			$\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$	CO_2	O_2	
1	O_2 ; 345°; 2 ч.	347	1,27	0,71	2,12	16
2	H_2 ; 345°; 2 1/2 ч.	345	1,31	0,30	2,45	7
3	H_2 ; 345°; 2 ч.	344	1,45	0,20	2,70	5
5	O_2 ; 345°; 2 1/2 ч.	345	1,29	0,48	2,30	11
6	O_2 ; 345°; 5 ч.	346	1,19	0,64	2,10	14
7	H_2 ; 346°; 3 1/2 ч.	346	1,35	0,38	2,70	9
9	Разложение при 420° $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	377	1,10	1,17	1,6	26
10	H_2 ; 380°; 4 ч.	380	1,25	0,69	2,0	15
11	O_2 ; 375°; 3 ч.	380	1,16	1,15	1,35	25
12	H_2 ; 375°; 5 ч.	377	1,35	0,68	2,10	15

предварительного восстановления контакта степень окисления акролеина была ниже, чем после прогрева в атмосфере O_2 , т. е., что с повышением степени окисленности катализатора его активность в отношении окисления акролеина возрастает.

В свете этих данных становится понятным наблюдаемое в процессе окисления пропилена увеличение со временем избирательности контакта по сравнению с первоначальной. В начале работы, когда в составе катализатора содержится много окиси меди, на ней идет более быстрое окисление акролеина. По мере восстановления катализатора количество Cu уменьшается, окисление акролеина затрудняется, и селективность падает. Таким образом, происходит регулирование состава контакта, благоприятное для образования и большей устойчивости акролеина.

Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского
Академии наук УССР

Поступило
11 II 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. Я. Рубаник, Ю. А. Снігуровська, М. А. Піонтовська Докл. АН УРСР, 2, 37 (1949). ² Я. Б. Гороховатский, М. Я. Рубаник К. М. Холявенко, ДАН, 125, 83 (1959). ³ В. П. Ушакова, Г. П. Корнейчук, В. А. Ройтер, Укр. хим. журн., 23, 910 (1957). ⁴ Н. И. Попова В. И. Беляев, Р. Н. Стукова, Изв. Вост. фил. АН СССР, 7, 40 (1957). ⁵ О. В. Исаев, Л. Я. Марголис, С. З. Рогинский, ЖОХ, 29, 1522 (1959). ⁶ О. В. Исаев, Л. Я. Марголис, И. С. Сазонова, ДАН, 129, 141 (1959). ⁷ Н. И. Попова, Е. Е. Вермель, ДАН, 124, 842 (1959). ⁸ О. В. Исаев М. Я. Кушнеров, ДАН, 124, 858 (1959).

Б. Б. БРАНДТ и А. И. РОЗЛОВСКИЙ

ВЗРЫВНОЙ РАСПАД ЗАКИСИ АЗОТА

(Представлено академиком Я. Б. Зельдовичем 18 II 1960)

При изучении критических условий поджигания смесей циклогексана и закиси азота мы обратили внимание на необычно низкое предельное содержание горючего в бедных смесях: 0,33% C_6H_{12} . Теплота сгорания циклогексана в такой смеси достаточна для адиабатического разогрева не свыше 400° . Поскольку горение при таком режиме невозможно, очевидно, что экзотермический распад закиси азота повышал температуру горения T_b . В связи с этим мы предположили возможным стационарное пламя распада закиси азота. Напомним о явлении самовоспламенения N_2O , предсказанном Д. А. Франк-Каменецким⁽¹⁾ и обнаруженном экспериментально Я. Б. Зельдовичем и В. И. Яковлевым⁽²⁾. Позднее было наблюдеено воспламенение N_2O при ее сжатии в ударной трубе⁽³⁾ ($T \approx 1400^\circ K$).

Возможность распространения пламени по холодной закиси азота при ее поджигании точечным импульсом рассматривалась нами с точки зрения теории предела распространения пламени⁽⁴⁾. Тепловые потери из прилегающих к зоне реакции слоев продуктов сгорания могут вести к прогрессивному кондуктивному охлаждению самой зоны реакции, замедлению последней и затуханию пламени. В трубах достаточно большого диаметра $d > d_{кр}$ (обычно $d_{кр} \approx 5$ см при 1 ата) теплоотдача стенкам незначительна и тепловые потери происходят путем излучения.

Относительная роль теплопотерь возрастает с уменьшением нормальной скорости пламени u_n . При некоторой минимальной $u_n = u_{кр}$ достигается критический режим, определяющий концентрационные пределы распространения пламени. Для воздушных смесей окиси углерода Я. Б. Зельдович вычислил $u_{кр} = 2-3$ см/сек, последующие точные измерения⁽⁵⁾ дали для ряда воздушных смесей углеводородов и CO $u_{кр} = 3,1-4,2$ см/сек. Эти соображения позволяют дать принципиальное решение вопроса о возможности поджигания N_2O .

Можно полагать, что при горении N_2O произведение интенсивности на ширину зоны поглощения в несгоревшем газе невелико по сравнению со всей излучаемой энергией. При этом теплоотдача излучением от единицы массы продуктов сгорания не зависит от давления. Поэтому при переменном давлении предел распространения пламени определяется величиной не $u_{кр}$, а массовой скорости горения $u\rho$ (ρ — плотность), величина которой определяет скорость теплоотдачи. Поскольку $u\rho \sim \sqrt{\Phi}$ ⁽⁶⁾, где Φ — скорость реакции в пламени, для любого экзотермического процесса с порядком больше нулевого, теплопотери из зоны реакции уменьшаются с ростом давления p , при $p > p_{кр}$ становится возможным стационарный режим горения.

Значение $p_{кр}$ можно весьма грубо оценить, полагая, что у любой горючей смеси при $p = 1$ ата $u_{кр} = 3$ см/сек. Применительно к распаду N_2O это предположение должно завышать вычисляемое $p_{кр}$, так как излучение O_2 и N_2 значительно слабее, чем у CO_2 и H_2O , и для смесей углеводородов следует ожидать больших $u_{кр}$, чем у N_2O . По-видимому, даже малые количества NO, имеющиеся в продуктах сгорания N_2O , оказывают существенное влияние на интенсивность излучения. Заметим также, что величина $u_{кр}$ зависит не только от интенсивности излучения — в аналогичных условиях она больше при больших значениях энергии активации.

Известно, что закись азота распадается мономолекулярно, при достаточно высоких давлениях — по первому порядку, асимптотическое (при $p = \infty$) значение константы скорости реакции $k_{\infty} = 4,2 \cdot 10^9 \cdot e^{-53000/RT}$ сек⁻¹ (7). Термодинамический расчет дает $T_b = 1860^\circ \text{K}$, при этом равновесное содержание NO в продуктах реакции составляет 0,61%, T_b не зависит от давления. Теплопроводность продуктов реакции λ при $T = T_b$ мы вычислили по методу Гиршфельдера (8) на основании приводимых им значений констант соударений, $\lambda = 2,90 \cdot 10^{-4}$ кал/см·сек·град. Теория нормального горения (6) дает

$$u_n = \sqrt{2\lambda(T_b) \theta^2(T_b) k_{\infty}(T_b) RT_0^2 / pQ(T_b - T_0) T_b},$$

где $\theta = RT^2/A$, A — энергия активации, $T_0 = 290^\circ \text{K}$ — температура поджигаемого газа, $Q = 1,95 \cdot 10^4$ кал/моль — тепловой эффект реакции. В отсутствие теплотерь $u_n = 1,7$ и $0,54$ см/сек при 1 и 10 ата соответственно. Полагая $u_{кр} p_{кр} = 3$ см·ата/сек, находим $p_{кр} = 3,1$ ата. Интерполяция более поздних данных (9) дает для условий наших опытов $k = 1,2 \cdot 10^{11} \cdot e^{-60900/RT}$, откуда следует $p_{кр} = 1,2$ ата.

Экспериментальное определение критических условий поджигания проводилось нами в цилиндрической бомбе из нержавеющей стали диаметром 61 и высотой 545 мм. Для визуального наблюдения вдоль образующей бомбы на равных расстояниях имелось 5 окон. Поджигание производилось путем пережигания током короткого замыкания от трансформатора 220×12 в медной проволоки диаметром 0,2—0,3 мм, прикреплявшейся к концам электродов свечи у одного из торцов бомбы.

Опыты показали, что холодная N_2O действительно может быть подожжена. При поджигании у нижнего конца размещенной вертикально бомбы $p_{кр} = 1,60 \pm 0,08$ ата. Эта величина хорошо воспроизводится. В ряде опытов с поджиганием током от трансформатора, имеющего в 10 раз бóльшую мощность, $p_{кр}$ не изменилось. Не изменяется $p_{кр}$ и при изобарическом сгорании, для чего перед поджиганием бомба соединялась с буфером объемом 40 л, заполненным азотом при том же давлении.

Для определения влияния T_b на критическое давление поджигания мы добавляли к закиси элементарный азот. Опыты, проводившиеся при зажигании у нижнего конца бомбы, показали, что $p_{кр}$ сильно повышается уже малыми добавками инерта: N_2 (%) 4,5, 10, 0; ΔT_b° 61, 137; $p_{кр}$ (ата) 2,15, 4,5.

Такой эффект эквивалентен известному явлению расширения концентрационных пределов поджигания с повышением давления. Эти результаты интересно сопоставить с утверждением Сполдинга (10), очевидно ошибочным, согласно которому концентрационные пределы поджигания расширяются с ростом давления только в том случае, если порядок реакции в пламени выше первого (в действительности выше нулевого).

При поджигании у верхнего конца трубы $p_{кр}$ возрастает до 10 ата. Известно, что отношение критических концентраций недостающего компонента $\pi_{кр}$ на пределе поджигания сверху и снизу при равенстве коэффициента диффузии и температуропроводности достигает 1,20 (11). Очевидно, что соответствующее изменение Φ в наших опытах, при постоянных π и T_b , достигается путем изменения давления. Ввиду низкого порядка реакции влияние изменения давления здесь сравнительно слабое. Увеличение $p_{кр}$ в 6,25 раза при поджигании сверху и снизу эквивалентно соответствующему изменению начальной концентрации в опытах с разбавлением азотом. Экстраполируя описанную зависимость, находим, что $p_{кр} = 10$ ата примерно при 13—19% N_2 ($\Delta T_b = 179$ — 264°), т. е. эквивалентное $\Delta \pi_{кр}$ имеет разумное значение.

Приводившееся выше вычисленное значение критического давления поджигания следует сравнивать с наблюдаемым при поджигании сверху, поскольку мы рассматривали распространение пламени без участия такого

внешнего стимулятора, как конвекция. При этом остается непонятным, почему вычисленное $p_{кр}$ занижено, а не наоборот, как следовало ожидать, хотя и имеет правильный порядок величины.

Из полученных результатов следует сделать практические выводы. Закись азота образуется на многих производствах, она получается в чистом виде для медицинских целей, компримируется и сжимается без специальных мер предосторожности. Нельзя в принципе исключать возможность ее поджигания, например, разрядами статического электричества, при нагревании адиабатическим сжатием и в ударной волне.

Заметим, что в предварительных опытах по поджиганию N_2O в приборе ⁽¹²⁾ с объемом взрывной камеры 70 см³, при $p = 50$ ата, наблюдались взрывы большой силы. Сгорание во вредном объеме — соединительных трубках из нержавеющей стали (X18H9T) с внутренним диаметром 4 мм при толщине стенок 1,2 мм — привело в одном из опытов к их разрыву по образующей и разрушению манометра на 600 ата. Из этого следует, что максимальное давление достигало от 1000 до 4000 ата.

Продукты взрывного распада N_2O содержат заметные количества NO_2 , очевидно образующейся из первичного продукта сгорания NO . Для определения выхода NO некоторое количество продуктов реакции, определяемое объемом бомбы и уменьшением давления, медленно пропускалось через барботер с титрованным раствором щелочи. Избыток щелочи оттитровывался потенциометрически со стеклянным электродом (без окисления нитрита). Контрольные спектрофотометрические определения NO_2 подтвердили наши результаты. На рис. 1 показана зависимость содержания NO_2 от начального давления. Количество образующейся NO возрастает с понижением давления, что на первый взгляд кажется необычным. На пределе поджигания выход NO составляет 2,7%, при больших давлениях выход NO асимптотически приближается к равновесному.

Известно, что при сгорании смесей, содержащих $N_2 + O_2$, всегда образуется NO . Ее концентрация не зависит от особенностей топлива и процесса его сгорания и всегда меньше равновесной при $T = T_b$ ⁽¹³⁾. В наших опытах концентрация NO больше равновесной. Аналогичный эффект отмечался при медленном распаде N_2O .

Объяснение образования сверхравновесных количеств NO требует дальнейших исследований.

Институт азотной промышленности
и продуктов органического синтеза

Поступило
1 II 1960

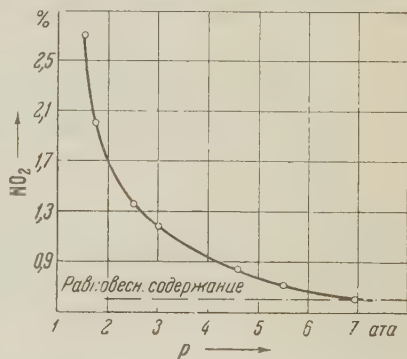


Рис. 1

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Д. А. Франк-Каменецкий, ЖФХ, **13**, 738 (1939). ² Я. Б. Зельдович, В. И. Яковлев, ДАН, **19**, 699 (1938). ³ R. A. Strehlow, A. Cohen, J. Chem. Phys., **30**, 257 (1959). ⁴ Я. Б. Зельдович, ЖЭТФ, **11**, 159 (1941). ⁵ G. K. Badami, A. C. Egerton, Proc. Roy. Soc., A **228**, 297 (1955). ⁶ Я. Б. Зельдович, Д. А. Франк-Каменецкий, ЖФХ, **12**, 100 (1938); Я. Б. Зельдович, ЖФХ, **22**, 27 (1948). ⁷ Л. С. Кассель, Кинетика гомогенных газовых реакций, М., 1937. ⁸ J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, R. B. Bird, Molecular Theory of Gases and Liquides, 1954. ⁹ H. S. Johnston, J. Chem. Phys., **19**, 663 (1951). ¹⁰ D. Spalding, Proc. Roy. Soc., A **240**, 83 (1957). ¹¹ Н. П. Дроздов, Я. Б. Зельдович, ЖФХ, **17**, 134 (1943). ¹² С. М. Соопер, P. J. Wiezevich, Ind. and Eng. Chem., **21**, 1210 (1929). ¹³ Я. Б. Зельдович, П. Я. Садовников, Д. А. Франк-Каменецкий, Окисление азота при горении, Изд. АН СССР, 1947.

В. М. ГРЯЗНОВ, В. И. ШИМУЛИС и В. Д. ЯГОДОВСКИЙ

ВЛИЯНИЕ АДСОРБЦИИ ПАРОВ БЕНЗОЛА
НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ПРОЗРАЧНЫХ ПЛЕНОК
ПЛАТИНЫ РАЗЛИЧНОЙ ПОВЕРХНОСТНОЙ ПЛОТНОСТИ *

(Представлено академиком М. М. Дубининым 4 II 1960)

Электропроводность металлических пленок при адсорбции различных веществ на их поверхности обычно линейно убывает с заполнением (¹⁻⁹), что используется для вычисления количества электронов проводимости металла, локализуемых одной адсорбируемой молекулой (⁵⁻⁷).

В подобных расчетах необходимы данные о том, однородна ли заполняемая адсорбатом поверхность металла.

В данной работе изучалось влияние адсорбции паров бензола при 20° на электропроводность прозрачных пленок платины, которые готовились возгонкой металла при остаточном давлении $1 \cdot 10^{-7}$ мм на стенки стеклянной ячейки. Пары бензола вводились в ячейку с постоянной скоростью $(3,8 \pm 0,3) \cdot 10^{14}$ молекул в минуту, которая была меньше скорости установления адсорбционного равновесия.

На свежей пленке платины сначала происходит прочная адсорбция, что наблюдалось на пленках палладия (¹⁰). Адсорбируемые после завершения прочной адсорбции количества бензола можно удалить откачкой при комнатной температуре, а прочно адсорбированный бензол начинает десорбироваться лишь при 250°. На стекле происходит только обратимая адсорбция бензола, составляющая около 50% от обратимой адсорбции при том же давлении на равной видимой поверхности пленки платины.

Электропроводность всех изученных пленок уменьшается в ходе прочной адсорбции паров бензола (см. участки АБ кривых рис. 1), а при дальнейшем заполнении поверхности изменяется различным образом в зависимости от количества металла на единице видимой поверхности. Три типичные кривые изменения $\frac{\lambda - \lambda_0}{\lambda_0}$, где λ_0 — электропроводность пленки до впуска паров бензола, представлены на рис. 1. С пленкой эффективной толщиной около 10 Å при обратимой адсорбции наблюдалось увеличение электропроводности до исходного значения (см. участок БВ, 1). Электропроводность пленок с эффективной толщиной от 10 до 20 Å мало изменяется при обратимой адсорбции бензола (см. участок ВГ, 2) и уменьшается при его откачке. Для пленок с эффективной толщиной от 20 до 50 Å обратимая адсорбция уменьшает электропроводность (см. участок БВ, 3), но гораздо меньшей степени, чем прочная адсорбция. Откачка обратимо адсорбированного бензола приводит в этом случае не к уменьшению, а к увеличению электропроводности до уровня, соответствующего завершению прочной адсорбции (см. участок ВГ, 3).

Уменьшение электропроводности при прочной адсорбции бензола на пленках платины свидетельствует о том, что локализация части электронов проводимости молекулами бензола имеет место при сильно отличающихся поверхностных плотностях металла. Противоположное влияние обратимой адсорбции бензола на электропроводность пленок с эффективной толщиной

* Доложено на Конференции по органическому катализу (Москва, ноябрь 1959 г.).

около 10 Å и 20—50 Å можно объяснить существенным отличием их структуры. Как известно (см. (11)), при малой поверхностной плотности значительная часть гранул металла, образовавшихся на носителе, не соединяется друг с другом. По-видимому, электропроводность такой системы платина — стекло может увеличиваться при адсорбции бензола между гранулами металла.

В более плотных пленках гранулы соединены металлическими «мостиками». Обратимая адсорбция бензола происходит в основном на металле и уменьшает его электропроводность за счет локализации части электронов проводимости, а откачка обратимо адсорбированного бензола ее увеличивает. При определенной поверхностной плотности пленки влияние обратимой адсорбции бензола на металле и на стекле между гранулами может оказаться соизмеримым, и тогда электропроводность не будет заметно меняться, что показывает участок ВГ, 2 рис. 1. Но при откачке бензол удаляется со стекла легче, чем с платины. Поэтому при откачке электропроводность сначала уменьшается, а при удалении бензола, обратимо адсорбированного на платине, возрастает (участки ГД и ДЕ, 2 рис. 1).

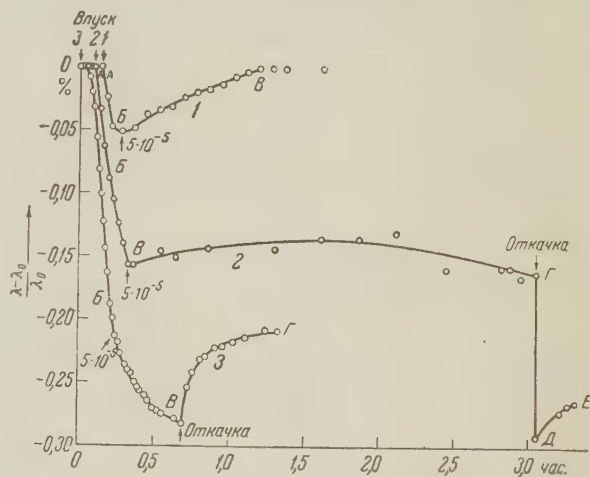


Рис. 1. Зависимость относительного изменения электропроводности пленок платины различной поверхностной плотности от времени с начала впуска паров бензола

Для выяснения характера зависимости электропроводности пленок платины различной поверхностной плотности от количества прочно адсорбированного бензола были проведены опыты, результаты которых представлены в табл. 1.

Таблица 1

Зависимость электропроводности пленок платины различной поверхностной плотности от прочной адсорбции бензола

№ пленки	Вес пленки, мг	Число атомов Pt на 1 см ² , N·10 ⁻¹⁸	Эффективная толщина пленки, Å	Электропроводн. до впуска бензола λ ₀ , ом ⁻¹	Число молекул бензола, прочно адсорб. на 1 см ² , n·10 ⁻¹⁴	Δn·10 ⁻¹⁴	$\frac{\lambda - \lambda_0}{\lambda_0}$, %	β
1	0,21	1,3	20	1,2970	4,3	1,4	0,82	0,4
2	0,46	1,6	24	0,2752	0,6	0,2	0,06	0,4
3	0,53	1,9	29	1,4133	2,7	0,5	1,00	2,2
4	0,60	1,9	29	1,1634	1,0	0,3	0,28	1,8
5	0,82	2,2	34	0,9174	2,2	0,3	0,42	0,4
6	0,36	2,5	38	1,2372	6,6	0,9	0,25	1,5
7	0,83	2,6	39	1,2149	1,4	0,4	0,37	1,2
8	1,01	3,1	50	1,1832	2,6	0,4	0,24	1,2

Электропроводность пленок №№ 4, 6—8 при окончании возгонки платины была одинакова, но в ходе выдерживания при 80—100° изменялась по-разному, наибольшее различие в величинах λ₀ составляет 6 %. Пленки №№ 6 и 7, близкие по поверхностной плотности и электропроводности, отличаются в 4 раза по количеству бензола, прочно адсорбируемого на 1 см² видимой поверхности. Для исследованных в (6) пленок платины с эффективной

толщиной 77—85 Å, значения λ_0 также сложно менялись при увеличении поверхностной плотности и даже при одинаковой плотности отличались на 4%. Эти факты указывают на то, что структура пленок платины сильно зависит от трудно контролируемых особенностей процессов их возгонки и формирования.

Несмотря на различия свойств, для каждой из пленок, указанных в табл. 1, на кривой зависимости электропроводности от числа адсорбированных молекул бензола имеется линейный участок. Как видно из рис. 2, на линейном участке при прочной адсорбции $\Delta n = 1,4 \cdot 10^{14}$ молекул бензола на 1 см² пленки № 1 $\frac{\lambda - \lambda_0}{\lambda_0}$ составляет 0,8%. Соответствующие величины $\frac{\lambda - \lambda_0}{\lambda_0}$ и Δn для остальных пленок приведены в табл. 1.

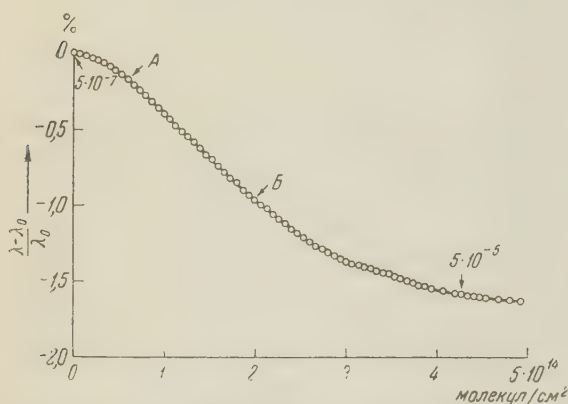


Рис. 2. Зависимость относительного изменения электропроводности пленки платины № 1 от количества молекул бензола, адсорбированных на 1 см² видимой поверхности

Там же приведены значения β — средние количества электронов проводимости платины, локализуемых одной молекулой бензола. Расчет β проведен по формуле, используемой в работах (5-7). Величины β колеблются от 0,4 до 2,2, причем не наблюдается какой-либо простой зависимости от поверхностной плотности.

При адсорбции паров бензола на пленках никеля (7) для трех пленок значения β оказались близкими к 6, и был сделан вывод об образовании 6 ковалентных связей между молекулой бензола и пленкой. Однако для

двух других пленок никеля, приготовленных в тех же условиях (7), наклон линейного участка зависимости электропроводности от адсорбции значительно отличается от среднего для первых трех пленок.

Можно показать, что упрощающие предположения, сделанные при расчете β , не соответствуют действительности. Линейная зависимость электропроводности пленок от адсорбции не доказывает однородности заполняемых центров; она будет наблюдаться также на пленках с центрами различного адсорбционного потенциала. Необходимо только, чтобы относительные количества этих центров были одинаковы для всех участков пленки и чтобы перемещение адсорбированных молекул с центра на центр не имело места или происходило достаточно медленно. При этих условиях изменение электропроводности пленки, приходящееся в среднем на одну адсорбированную молекулу, окажется постоянным в определенном интервале заполнения, но оно будет только эффективным средним по отношению к некоторому диапазону истинных величин электронного взаимодействия молекул адсорбата с металлом. Ширина указанного диапазона должна возрастать с понижением температуры из-за увеличения времени «жизни» молекул на адсорбционных центрах. Нами было обнаружено, что при 20° адсорбция паров бензола на пленках платины происходит одновременно на центрах с различным адсорбционным потенциалом даже при небольших заполнениях. Особенно наглядными являются опыты с цилиндрической ячейкой, в которой контактные проволоки для измерения электропроводности (а, б на рис. 3) находились только под верхней половиной сплошной пленки платины длиной *вг*. Когда пары бензола впускались в ячейку через трубку д, электропроводность верхней половины пленки не изменялась, пока

происходила адсорбция бензола на нижней половине пленки (см. участок AB на рис. 3). После этого наблюдалось линейное падение электропроводности, соответствующее прочной адсорбции бензола (участок $ВГ$), и менее быстрое уменьшение (участок $ГД$) при обратимой адсорбции.

При впуске паров бензола через трубку e электропроводность уменьшается сразу (H_1 у кривой 2 рис. 3). Если впуск паров прекратить до завершения прочной адсорбции (Π_1 на рис. 3), то электропроводность почти не меняется. Если же прочная адсорбция на верхней части пленки закончилась, то после прекращения впуска паров (Π_2, Π_3, Π_4) электропроводность увеличивается, как и при откачке обратимо адсорбированного бензола (ср. участок $ДЕ$ кривой 1). Такие же результаты были получены при отсутствии контакта между двумя частями пленки (см. схему на рис. 3). Эти факты трудно объяснить чем-либо, кроме перемещения молекул бензола, которые занимали центры с невысоким адсорбционным потенциалом на верхней части пленки, к центрам более прочной адсорбции, еще не заполненным на нижней части пленки, электропроводность которой не измерялась.

Изложенное показывает, что на участках пленки, прилегающих к месту впуска паров, происходит не только прочная, но и обратимая адсорбция раньше, чем начнется прочная адсорбция на более удаленных участках пленки. Для перераспределения адсорбированных молекул при 20° требуется около 10 мин. Легко видеть, что в опытах, проводившихся при 90 или $77^\circ K$ (⁷) это перераспределение практически не имело места, и найденная зависимость электропроводности пленок от адсорбированного количества не достаточна для количественных оценок электронного взаимодействия молекул бензола с металлом. Изучение изменений электропроводности металлических пленок при адсорбции и десорбции позволяет обнаружить перераспределение адсорбата между центрами с различным адсорбционным потенциалом и оценить среднее время пребывания молекул на них.

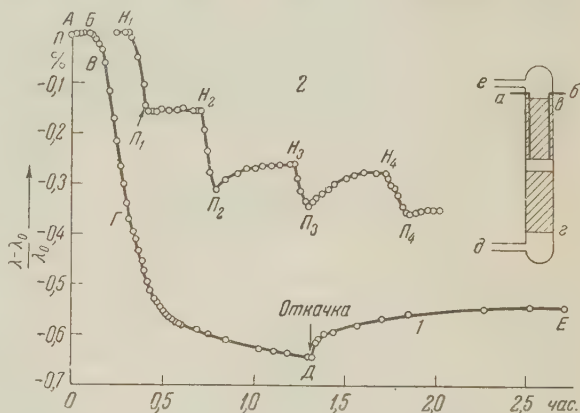


Рис. 3. Зависимость относительного изменения электропроводности пленок платины от условий подачи паров бензола

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
30 I 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Р. Зурман, Катализ. Электронные явления, М., 1958, стр. 334.
- ² W. M. H. Sachter, G. Dorgelo, Bull. Soc. chim. Belg., 67, № 7—8, 465 (1958).
- ³ R. Suhrman, B. Hahn, G. Wedler, Naturwiss., 44, № 3, 60 (1957).
- ⁴ R. Suhrman, G. Wedler, Zs. phys. Chem., Neue Folge, 10, № 3—4, 184 (1957).
- ⁵ R. Suhrman, G. Wedler, D. Schliephake, ibid., 12, № 1—2, 128 (1957).
- ⁶ R. Suhrman, G. Wedler, H. Gentsch, ibid., 17, № 5—6, 350 (1958).
- ⁷ R. Suhrman, G. Wedler, G. Krüger, Zs. Elektrochem., 63, № 2, 155 (1959).
- ⁸ R. Suhrman, Y. Mizushima et al., Zs. phys. Chem., Neue Folge, 20, № 56, 332 (1959).
- ⁹ P. Zwieterring, H. L. T. Koks, C. van Heerden, J. Phys. Chem. Solids, 11, № 1—2, 18 (1959).
- ¹⁰ В. Д. Ягодовский, ДАН, 122, № 3, 437 (1958).
- ¹¹ Г. В. Розенберг, Оптика тонкослойных металлических покрытий, М., 1958, стр. 18.

В. А. КРОНГАУЗ и Х. С. БАГДАСАРЬЯН *

ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ ВОЗБУЖДЕНИЯ И СЕНСИБИЛИЗАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ПРИ РАДИОЛИЗЕ РАСТВОРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ ДИСУЛЬФИДОВ

(Представлено академиком С. С. Медведевым 6 II 1960)

В работах ^(1,2) был изучен радиоллиз разбавленных растворов органических перекисей и азосоединений в бензоле. Было установлено, что некоторые ароматические вещества, легко распадающиеся на радикалы (перекись бензоила, фенилазотрифенилметан), разлагаются в растворах с выходами, которые значительно больше, чем выходы, соответствующие прямому действию излучения. Это связано с очень эффективным переносом

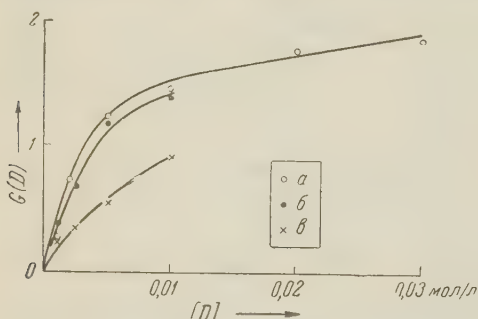


Рис. 1. Зависимость выхода разложения дисульфидов от их концентрации в растворах: а — ДФД; б — ДБД; в — ДБДС. Точки на кривых соответствуют средним значениям из нескольких независимых измерений

энергии возбуждения от бензола к растворенным веществам.

В настоящей работе продолжено изучение влияния химической природы акцептора на эффективность передачи энергии и на степень использования этой энергии в реакции разложения акцептора. Был изучен радиоллиз разбавленных растворов органических дисульфидов в бензоле. Исследовались дисульфиды, содержащие ароматические, и алифатические заместители.

Тиольные радикалы, образующиеся при диссоциации дисульфидов, сравнительно малоактивны и при рекомбинации

друг с другом образуют исходные молекулы. Поэтому скорость радиолитического распада дисульфидов в бензоле не может быть непосредственно определена по уменьшению концентрации дисульфидов, что было установлено специально поставленными опытами.

Для того, чтобы обратная реакция не протекала в растворы дисульфидов добавлялся дифенилпикрилгидразил (ДФПГ). Радикалы ДФПГ взаимодействуют с радикалами, образующимися при радиоллизе, и предотвращают, таким образом, рекомбинацию тиольных радикалов друг с другом.

Радиоллиз тщательно освобожденных от воздуха растворов проводился под действием γ -лучей Co^{60} . Выход радикалов на 100 эв энергии, поглощенной раствором, определялся по уменьшению концентрации ДФПГ. Так как при распаде одной молекулы дисульфида образуются два радикала, то радиационный выход разложения дисульфидов определялся как половина разности выходов радикалов из раствора и чистого растворителя. Концентрация ДФПГ измерялась на спектрофотометре СФ-4 при $\lambda=520$ м μ .

Для определения при помощи ДФПГ выхода радикалов из растворов нами предварительно были установлены критические концентрации ДФПГ, т. е. минимальные концентрации, при которых все образующиеся при радиоллизе радикалы взаимодействуют с ДФПГ ⁽³⁾. Применялись концентрации ДФПГ $5 \cdot 10^{-4}$ — $2 \cdot 10^{-3}$ М, которые во всех случаях превышали критические.

* В работе принимала участие А. Н. Силантьева.

На рис. 1 показаны кривые зависимости радиационного выхода разложения дифенилдисульфида (ДФД), дибензилдисульфида (ДБД) и дибензоилдисульфида (ДБДС) от концентрации этих веществ в растворе.

Рассчитанные из наклона начальных участков кривых радиационные выходы разложения дисульфидов на 100 эв энергии, поглощенной самими дисульфидами, составляют для ДФД и ДБД ~ 1000 , а для ДБДС ~ 400 молекул. Энергия диссоциации ДФД и ДБДС, по-видимому, не превышает 30 ккал/моль, а ДБД 70 ккал/моль (⁴, ⁵). Это означает, что выходы разложения этих дисульфидов при малых концентрациях растворов превосходят, по крайней мере на порядок максимальные выходы, которые можно ожидать, если предположить, что энергия, поглощаемая растворенными веществами, полностью расходуется на их диссоциацию. Вероятно, в растворах дисульфидов происходит перенос энергии от растворителя к растворенным веществам.

Исходя из предположения о переносе энергии и условия стационарности приходим к следующей зависимости (¹) выхода разложения дисульфидов $G^0(-D)$ от их концентрации в растворе $[D]$:

$$G^0(-D) = \frac{100k_1k'_3k'_5[D]}{(k_2 + k'_5[D])(k'_4 + k'_5)}, \quad (1)$$

где k_1 — константа скорости образования возбужденных молекул бензола, выраженная в молекулах на 1 эв; k_2 — константа скорости их спонтанной дезактивации; k'_3 — константа скорости переноса энергии от бензола к дисульфидам; k'_4 и k'_5 — константы скорости дезактивации и диссоциации возбужденных молекул дисульфида. Уравнение (1) применимо для концентраций акцептора не выше $\sim 0,01$ М, когда распад его за счет передачи энергии значительно превышает разложение в результате прямого действия излучения.

Таблица 1

Дисульфид	$\frac{k'_3}{k_2}$	$\frac{k_1k'_5}{k'_4 + k'_5}$
ДФД	250 ± 15	$0,02 \pm 0,002$
ДБД	200 ± 15	$0,02 \pm 0,002$
ДБДС	100 ± 15	$0,02 \pm 0,002$

занных дисульфидов, а из наклонов этих прямых можно вычислить k'_3/k_2 (табл. 1). Отношения k'_3/k_2 характеризуют эффективность переноса энергии от бензола к дисульфидам, а величины $k_1k'_5/(k'_4 + k'_5)$ — вероятность распада возбужденных молекул дисульфида на радикалы, умноженную на характерную для данного растворителя константу k_1 .

Как видно из табл. 1, ДФД и ДБД являются одинаково активными акцепторами энергии, а ДБДС воспринимает энергию возбуждения с приблизительно вдвое меньшей эффективностью. В то же время распад возбужденных молекул происходит у этих трех дисульфидов с примерно равной вероятностью.

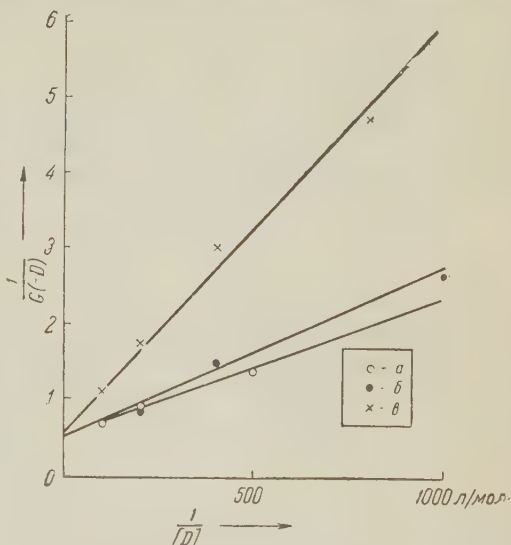


Рис. 2. Зависимости $1/G^0(-D)$ от $1/[D]$ (обозначения как на рис. 1)

На рис. 2 показаны зависимости $1/G^0(-D)$ от $1/[D]$, которые в соответствии с уравнением (1) являются линейными. Точка пересечения этих прямых с осью ординат соответствует значениям $(k'_4 + k'_5)/100k_1k'_5$ для ука-

Так как $k'_5/(k'_4 + k'_5) \leq 1$, то минимальная величина k_1 составляет 0,02 молекулы на 1 эв. Таким образом на 100 эв энергии излучения, поглощаемой раствором, образуется не менее 2 возбужденных молекул бензола, способных эффективно передавать энергию дисульфидам.

Можно предположить, что при радиоллизе растворов ароматических дисульфидов энергия возбуждения бензола первоначально воспринимается фенильными кольцами акцептора, а затем передается к другим частям молекулы. В этом случае сравнение данных для дифенил- и дибензилдисульфида говорит о том, что наличие алифатических групп CH_2 между фенильными кольцами и дисульфидной группой, по-видимому, не затрудняет миграции энергии от фенильных колец к группе $\text{S} - \text{S}$.

Ниже сопоставлены радиационные выходы разложения 0,01 М растворов всех исследованных нами дисульфидов.

ДФД	ДБД	ДБДС	Метокси- бензонл- дисульфид	Диаллил- дисульфид	Диэтилди- сульфид	Диоктил- дисульфид
1,5	1,4	0,9	0,8	0,7	0,3	0,3

Тот факт, что выходы разложения диэтил- и диоктилдисульфида одинаковы, позволяет сделать вывод о том, что удлинение углеводородной цепи не приводит к заметному уменьшению вероятности разложения возбужденных молекул дисульфидов.

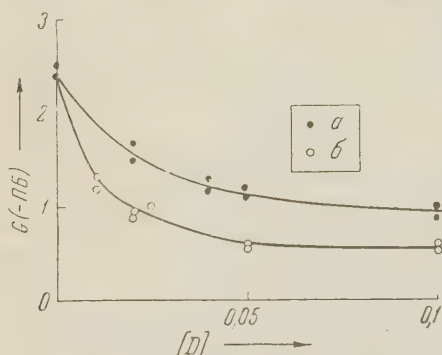


Рис. 3. Зависимость $G(-\text{ПБ})$ от $[D]$ для ДБД (а) и ДБДС (б)

Можно думать, что энергия возбуждения может без заметных потерь мигрировать по алифатической цепи к связи $\text{S}-\text{S}$. Более низкие радиолитические выходы разложения алифатических дисульфидов по сравнению с ароматическими связаны, возможно, со значительно меньшей эффективностью межмолекулярного переноса энергии (4). Так как энергия диссоциации ДБД и алифатических дисульфидов составляет около 70 ккал/моль, то естественно предположить, что от бензола к акцепторам передаются кванты энергии не менее 3 эв.

Ранее было показано, что при добавлении к растворам перекиси бензоила в бензоле таких акцепторов энергии, как антрацен, фенантрен, бензойный ангидрид, фенилазотрифенилметан и диазоаминобензол, выход радиолитического разложения перекиси бензоила существенно уменьшается (1,2,6). Это связано, очевидно, с конкуренцией между акцепторами в процессе переноса энергии от возбужденных молекул бензола.

На рис. 3 показаны зависимости выхода разложения 0,005 М раствора перекиси бензоила от концентраций ДБД и ДБДС. (Отдельными опытами было установлено, что влияние ДБД и ДФД на радиоллиз перекиси практически одинаково, а диэтилдисульфид при концентрациях $< 0,02$ М не оказывает заметного защитного действия.)

Из рисунка видно, что ДБДС оказывает значительно большее защитное действие, чем ДБД. При увеличении концентрации дисульфидов выход разложения перекиси стремится к предельному значению. Если принять, что перенос энергии происходит только от возбужденных молекул бензола к конкурирующим акцепторам, то нетрудно получить:

$$\frac{G^0(-\text{ПБ})}{G(-\text{ПБ})} - 1 = \frac{\frac{k'_3}{k_2} [D]}{1 + \frac{k_3}{k_2} [\text{ПБ}]}, \quad (2)$$

где G^0 (—ПБ) и G (—ПБ) — радиационные выходы разложения перекиси бензоила в отсутствие и присутствии защитных добавок, k_3 — константа скорости переноса энергии возбуждения от бензола к перекиси.

При $[ПБ] = \text{const}$ величина левой части уравнения (2) должна быть пропорциональна $[D]$. Из рис. 4 видно, что для исследованных нами дисульфидов пропорциональная зависимость не соблюдается. Как и ранее ⁽⁶⁾, мы предположили, что энергия может передаваться от возбужденных молекул дисульфидов к перекиси бензоила. Исходя из условия стационарности процессов, имеем*:

$$\frac{G(-ПБ)}{G^0(-ПБ)} = \left(1 + \frac{k'_3}{k_3} \frac{[D]}{[ПБ]} \alpha\right) \times \\ \times \left(1 + \frac{\frac{k'_3}{k_3} \frac{[D]}{[ПБ]}}{\frac{k_2}{k_3} \frac{1}{[ПБ]} + 1}\right)^{-1}, \quad (3)$$

где $\alpha = \frac{k_6 [ПБ]}{k'_4 + k'_5 + k_6 [ПБ]}$; k_6 —

константа скорости передачи энергии от дисульфида к перекиси. α можно рассматривать как вероятность передачи энергии от дисульфида к перекиси.

Распад перекиси бензоила в присутствии ДБД и ДБДС согласуется с уравнением (3), которое после некоторых преобразований позволяет графически определить α и k'_3/k_2 . Для ДБД и ДБДС k'_3/k_2 , определенные по их защитному действию, составляют ~ 150 и 400 . Соответствие между значениями k'_3/k_2 для ДБД, полученными из данных по скорости разложения ДБД по его защитному действию, является удовлетворительным. Для ДБДС такого соответствия нет — по защитному действию ДБДС является в ~ 4 раза более эффективным акцептором энергии, чем можно заключить, исходя из скорости его радиолитического распада. Причина такого расхождения в настоящее время нам пока неясна.

Авторы выражают глубокую благодарность В. Н. Васильевой за предоставление дисульфидов.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступило
6 II 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. А. Кронгауз, Х. С. Багдасарян, Сборн. Действие ионизирующих излучений на неорганические и органические системы, 1958, стр. 205; ДАН, 114, № 4, 829 (1957); ЖФХ, 32, № 8, 1863 (1958); ЖФХ, 32, № 3, 717 (1958). ² В. А. Кронгауз, Х. С. Багдасарян, ДАН, 127, № 5, 1047 (1959). ³ А. Сhapiro, J. Chem. Phys., 51, 35 (1954). ⁴ Е. Н. Гурьянова, В. Н. Васильева, Тр. 5 сессии по химии серо-азоторганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах, Башкирск. фил. Н. СССР, 1960. ⁵ J. Franklin, H. Lumpkin, J. Am. Chem. Soc., 74, 1023 (1952). ⁶ В. А. Кронгауз, Х. С. Багдасарян, ДАН, 116, № 5, 817 (1957).

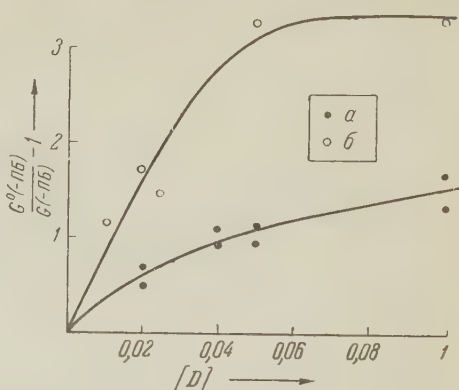


Рис. 4. Зависимость $\frac{G^0(-ПБ)}{G(-ПБ)} - 1$ от $[D]$ для ДБД (а) ДБДС (б)

* Подробный кинетический анализ результатов, полученных в настоящей и ранее опубликованных работах, будет приведен в другой статье.

С. Д. ЛЕВИНА, К. П. ЛОБАНОВА и Н. А. ПЛАТЭ

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМ, СОСТОЯЩИХ ИЗ ПОЛИМЕРОВ И МЕТАЛЛОВ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 24 II 1960)

В последнее время появился ряд работ и монографий, посвященных полупроводниковым свойствам органических соединений. В некоторых из этих работ показано, что введение атомов металлов в молекулы сложных ароматических соединений оказывает влияние на физические свойства последних. Так Вартаньян (^{1,2}) и Илей (^{3,4}) обнаружили, что атомы меди и магния, введенные в молекулы фталоцианинов, воздействуют на электропроводность этих соединений. Топчиев, Гейдериш, Давыдов, Каргин и др. (⁵) показали, что полиакрилонитрил после термической обработки приобретает полупроводниковые свойства в интервале от 300 до 900°. При 200° сопротивление полиакрилонитрила равно $\sim 10^{12}$ ом·см. Введение солей меди снижает сопротивление до 10^2 ом·см (300°).

Задачей настоящего исследования являлось изучение электрических свойств композиций, в которых частицы металлов чередуются с весьма тонкими прослойками полимеров, практически не проводящими тока. Представлялось интересным выяснить, возможен ли в этих условиях электронный переход и как на этот процесс влияет структура органических прослоек.

В связи с поставленной задачей были использованы высокодисперсные порошкообразные металлы. В первую очередь было применено «полупассивное» бензолированное железо, полученное восстановлением окиси в водороде при 450—500°. Обычно в таких условиях восстановления образуется пирофорное железо. Однако, как показали Бурштейн, Павлова и Киперман (^{6,7}), а также Шурмовская и Бурштейн (⁸), если такое железо после восстановления в водороде, до соприкосновения с воздухом, погрузить в бензол и высушить, то оно теряет пирофорность. Адсорбированный на железе бензол препятствует образованию толстых окисных пленок. На поверхности железа получается пленка, соответствующая одной элементарной ячейке Fe_3O_4 . Диаметр частиц этого железа порядка десятых долей микрона.

Первым объектом исследований служила композиция из описанного выше железа и полиизопрена (натурального каучука), который вводился из 2% раствора в бензоле. Образцы в виде пластинок прессовались под давлением в 500—1000 атм. Ориентировочные опыты по измерению электросопротивления этих образцов показали, что уже введение в композицию 1% полиизопрена резко снижает электропроводность железа. При большем содержании резины этот эффект сказывается еще сильнее*.

* Сопротивление образцов, спрессованных из чистого порошкообразного железа составляет около $1 \cdot 10^{-3}$ ом·см; при содержании резины около 1% 0,125 ом·см; при 5% 0,127 ом·см; 10% 3,73 ом·см; при 20% 16,18 ом·см.

Зависимость логарифма электропроводности ($\lg \sigma$) от температуры ($\frac{1}{T}$) образца, содержащего 20% резины, в интервале от 50 до -40° оказалась линейной, причем с ростом температуры электропроводность увеличивалась. В указанном интервале температур сопротивление образца с 11,2 ом·см изменялось до 50 ом·см. Такой ход зависимости электропроводности от температуры типичен для полупроводников. Термо-э.д.с. и постоянная Холла этого образца имели тот же знак, что и полупроводники p -типа. Величина термо-э.д.с. составляла около 5 мВ/град. Величина энергии активации ΔE , вычисленная из уравнения $\rho = \rho_0 e^{\frac{\Delta E}{kT}}$, составляла около 0,1 эв. Аналогичные значения термо-э.д.с. и проводимости были найдены и для композиций из железа и полистирола.

Из изложенного видно, что полученная композиция приобретает ряд новых свойств, отличных от свойств входящих в эту систему компонентов. Необходимо подчеркнуть также, что нельзя считать, будто в этих системах электропроводность объясняется непосредственным контактом отдельных металлических частиц друг с другом. В подобном случае наблюдалась бы температурная зависимость электропроводности, характерная для металлов, что и имеет место у образцов, спрессованных из чистого порошкообразного железа.

Для получения более равномерного распределения полимера и его более прочного сшивания с железом работа проводилась по разработанному В. А. Каргиным и Н. А. Платэ⁽⁹⁾ методу вибропомола металлических порошков в среде мономера. Сущность этого метода состоит в том, что частицы металла в процессе дробления, за счет обнажения свежих энергетически активных граней, инициируют полимеризацию мономера, в среде которого они находятся. По окончании опыта образовавшиеся в объемной фазе полимеры отмываются соответствующими растворителями, после чего металлический порошок высушивается и прессуется в форме пластинок.

Ввиду высокой дисперсности примененного нами железа нельзя было ожидать его дальнейшего дробления при вибропомоле. Однако в этих условиях обнажение свежих граней должно идти за счет повреждения или снятия весьма тонкой окисной пленки на поверхности железных частиц.

Таблица 1

№№ п.п.	Композиция	Интервал температур, °C		Изменение сопротивления, ом·см	
		от	до	от	до
1	Железо + полистирол	150	-63	0,5	21,8
2	То же + полиизопрен	150	-52	0,23	1,77
3	То же + полиметилметакрилат	150	-45	3,15	87,5
4	То же + полиакрилонитрил	50	-65	0,38	3,88

В этих опытах были использованы следующие мономеры: изопрен, стирол, метилметакрилат, как соединения, имеющие двойные связи, а также акрилонитрил.

Для этого типа композиций, как видно из рис. 1, также наблюдалась линейная зависимость $\lg \sigma - \frac{1}{T}$ в интервале температур от $+150$ до -55° , причем сопротивление образцов в этой области менялось в среднем в 20 раз (см. табл. 1). В области низких температур, от -55 до -120° , кривые имеют более крутой ход. Энергия активации, выраженная в электрон-вольтах, у различных композиций колебалась от 0,08 до 0,12. Необходимо подчеркнуть, что у всех композиций, полученных вибропомолом, термо-э.д.с. и эффект Холла имели тот же знак, что и полупроводники n -

типа. Величина термо-э.д.с. составляет 12—14 мв/град. Что касается эффекта Холла, то его не удалось измерить во всех случаях. Постоянная Холла у композиции железо — полистирол при комнатной температуре равна $2,9 \cdot 10^2$ см³/кул. У образца из железа и акрилонитрила постоянная Холла равна $4,1 \cdot 10^2$ см³/кул.

Из сопоставления свойств композиций, полученных при введении готового полиизопрена, с теми, которые получались по методу полимеризации изопрена при вибропомоле, видно, что они различаются по ряду свойств. Так, в первом случае знак проводимости такой, как у *p*-полупроводников, во втором случае — как у *n*-полупроводников. Значение термо-э.д.с. с 5 мв/град увеличилось до 12—14 мв/град. Удельное сопротивление во втором случае также больше, чем в первом. Эти различия свидетельствуют о том, что, по-видимому, при получении композиций по второму методу распределение полимеризата более равномерно, а также, возможно, осуществляется другой тип связи между поверхностью частиц металла и органическим веществом.

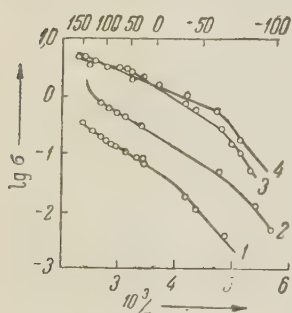


Рис. 1. Зависимость логарифма электропроводности ($\lg \sigma$) от температуры ($\frac{1}{T}$). Композиции железа с различными полимерами: 1 — полиметилметакрилат; 2 — полистирол; 3 — полиакрилонитрил; 4 — полиизопрен

Элементарный анализ показал, что содержание всего органического вещества в композиции железо — полиизопрен (полученной вибропомолом) составляет 5,1%, причем на долю углерода приходится 4,53%, а водорода 0,56%. В изопрене (C_5H_8) вес углерода превышает вес водорода в 7,5 раз, а в описываемом образце это отношение составляет $\frac{4,55}{0,56} = 8$. Так как отношение количеств углерода и водорода примерно такое же, как в мономере, то это говорит в пользу того, что основной реакцией при вибропомоле была реакция полимеризации.

Поскольку поверхность 1 г железа в наших образцах была равна около 1,5 м², а содержание органического вещества составляло, согласно анализу, 51 мг, то отсюда (если считать, что

адсорбированная молекула занимает на поверхности 25 \AA^2) получается, что 51 мг примерно в 75 раз превышает количество, потребное для покрытия всей поверхности монослоем. Этот факт также подтверждает наше предположение, что при вибропомоле железа имела место полимеризация изопрена. Однако, вероятно, полимеризация идет не по всей поверхности железа, а лишь вблизи или на самих участках, на которых при вибропомоле происходит повреждение тонкой окисной пленки. По-видимому, в этих местах идет образование привитого полимера, и, судя по тому, что электрическое сопротивление образца (как было указано выше) возрастает*, этот полимер более или менее равномерно покрывает железо; структура этих прослоек уточняется. Элементарный анализ для случая композиций с полиметилметакрилатом и полиакрилонитрилом дал более сложные соотношения между элементами. Возможно, что наряду с полимеризацией шли также другие реакции. Эти явления будут в дальнейшем исследованы более детально. В настоящее время можно ограничиться указанием, что количество вещества, связанное с металлом, превышает монослой для случая метилметакрилата в 45 раз, а акрилонитрила в 40 раз.

В настоящее время продолжают исследования описанных систем. Ведутся также работы с системами, в состав которых входят другие металлы и другие полимеры, в которых перенос электронов может осуществляться легче.

* По сравнению с композициями, в которые полиизопрен вводился в готовом виде.

Выражаем благодарность акад. А. Н. Фрумкину, акад. В. А. Каргину проф. Р. Х. Бурштейн за помощь и интерес к работе.

Институт электрохимии
Академии наук СССР

Поступило
24 II 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Т. Вартаньян, И. А. Карпович, ЖФХ, 32, 178 (1958). ² А. Т. Вартаньян, ЖФХ, 22, 769 (1948). ³ D. D. Eley, Nature, 162, 819 (1948). D. D. Eley, Res. in Appl. Ind., 12, 293 (1959). ⁴ А. В. Топчиев, М. А. Гейсрих, Б. Э. Давыдов, В. А. Каргин и др., ДАН, 128, 312 (1959). ⁵ Р. Х. Бурштейн, М. И. Павлова, Авт. свид. № 64304 от 1 XII 1944 г. по кл. 43 в 4/01. ⁶ Р. Х. Бурштейн, С. Л. Киперман, Сборн. статей по щелочным элементам воздушной деполяризации, 1947, стр. 93. ⁷ Н. А. Шурмовская, Р. Х. Бурштейн, ЖПХ, 30, 1176 (1957). ⁸ В. А. Каргин, Н. А. Плате, Высокомолек. соед., 1, 330 (1959).

Д. П. ТИМОФЕЕВ и И. Т. ЕРАШКО

ЗАВИСИМОСТЬ КОЭФФИЦИЕНТА ДИФфуЗИИ ОТ ВЕЛИЧИНЫ АДСОРБЦИИ НА АКТИВНЫХ УГЛЯХ

(Представлено академиком М. М. Дубининым 25 XII 1959)

Коэффициенты диффузии в пористых сорбентах меняются в процессе сорбции, причем различным образом в зависимости от степени заполнения сорбционного объема, структуры сорбента, природы сорбируемого вещества и некоторых других факторов (1-7). Изучение этой зависимости представляет интерес для вопросов расчета скоростей сорбционных процессов, протекающих во внутреннедиффузионной области, а также для выяснения механизма переноса вещества в пористых сорбентах. Между тем исследования в этой области немногочисленны и полученные результаты в некоторых случаях носят противоречивый характер. Менее всего ясности — в причинах

Таблица 1

Краткая характеристика исследованных углей

Угли	Объем пор, см ³ /г			Диаметр гранул, мм	Длина гранул, мм
	микро	переходных	макро		
I	0,33	0,40	0,25	3	5—6
II	0,38	0,05	0,31	1,6	3—3,5
IIa	0,38	0,05	0,31	1,6	1,6
III	0,28	0,40	0,20	1,4—1,6	2,4

уменьшения коэффициента диффузии с заполнением, что отмечалось в ряде работ (3, 6, 7). Единственную попытку объяснить это явление мы находим в работах Баррера (1, 8). Рассматривая процесс сорбции на цеолитах как диффузию в кристаллах, Баррер (8) при вычислении коэффициента диффузии учитывает изменение числа вакантных мест для диффундирующих молекул, что дает линейное убывание коэффициента диффузии с заполнением. Однако подобная концепция едва ли применима к таким пористым сорбентам, как активные угли, силикагели и т. п., механизм переноса в которых существенно отличен от диффузии в кристаллах. В этом случае уменьшение коэффициента диффузии в процессе сорбции, по-видимому, связано с характером взаимосвязи различных типов пор. Частично этот вопрос обсуждался нами в (9) и несколько подробнее рассмотрен в данной работе.

Экспериментальная часть исследования заключалась в определении зависимости коэффициента диффузии метилового спирта от величины адсорбции на активных углях с различной пористой структурой. Гранулированные активные угли были получены в лабораторных условиях парогазовым методом из ископаемого угля и древесной смолы (угли I и II) и гидролизного лигнина и смолы (уголь III). Основные данные о пористой структуре и сорбционных свойствах углей приведены в табл. 1 и на рис. 1.

Измерения кинетики сорбции проводились в вакуумных условиях при 20° и постоянном давлении паров метилового спирта. Объем системы, навеска угля, интервалы равновесных давлений, в которых производились измерения, были подобраны так, чтобы в наиболее неблагоприятном случае давление паров в ходе опыта понижалось за счет адсорбции не более чем на 3—4% от первоначальной величины. Перед опытом уголь эвакуировался ртутным насосом в течение 3 час. при температуре 400°. Количество

адсорбированного метилового спирта определялось по привесу угля при помощи сорбционных весов. После того как в системе прибора устанавливалось рабочее давление, сорбционная трубка, в которой находился уголь, сообщалась с системой, и затем через определенные промежутки времени производились отсчеты прироста адсорбции до наступления сорбционного равновесия.

Коэффициенты диффузии для угля IIa вычислялись по уравнению диффузии для цилиндра конечных размеров

$$\gamma = \frac{a - a_n}{a_\infty - a_n} = 1 - \frac{32}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{\mu_n^2 (2m-1)^2} \exp \left[- \left(\frac{\mu_n^2}{R^2} + \frac{(2m-1)\pi^2}{4l^2} \right) Dt \right], \quad (1)$$

где a — величина адсорбции к моменту времени t ; a_n — равновесная величина адсорбции в начале опыта (при $t_* = 0$); a_∞ — равновесная величина адсорбции в конце опыта ($t \rightarrow \infty$); μ_n — корни функции Бесселя $J_0(\mu_n)$; D — эффективный коэффициент диффузии (в расчете на единицу сечения пористой среды); R и l — соответственно радиус и длина цилиндра; $n = 1, 2, 3, \dots$; $m = 1, 2, 3, \dots$

При $\gamma = 0,5$ уравнение принимает форму, одинаковую для процесса адсорбции и десорбции:

$$\sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{\mu_n^2 (2m-1)^2} \exp \left[- \left(\frac{\mu_n^2}{\pi^2} + \frac{(2m-1)^2}{16} \right) \frac{\pi^2 D t_{0,5}}{R^2} \right] = \frac{\pi^2}{64}. \quad (2)$$

В уравнении (2) l заменена на $2R$ для данного образца угля (см. табл. 1).

Для вычислений с точностью около 1% уравнение может быть преобразовано к виду

$$D = 0,318 \frac{R^2}{\pi^2 t_{0,5}}, \quad (3)$$

где $t_{0,5}$ — время в секундах, за которое достигается величина адсорбции, равная 0,5; D в кв. сантиметрах в секунду и R в сантиметрах.

Зависимость D от заполнения для углей I, II и III определялась из соотношения ⁽¹⁰⁾

$$\frac{D_2}{D_1} = \frac{t'_{0,5}}{t_{0,5}}, \quad (4)$$

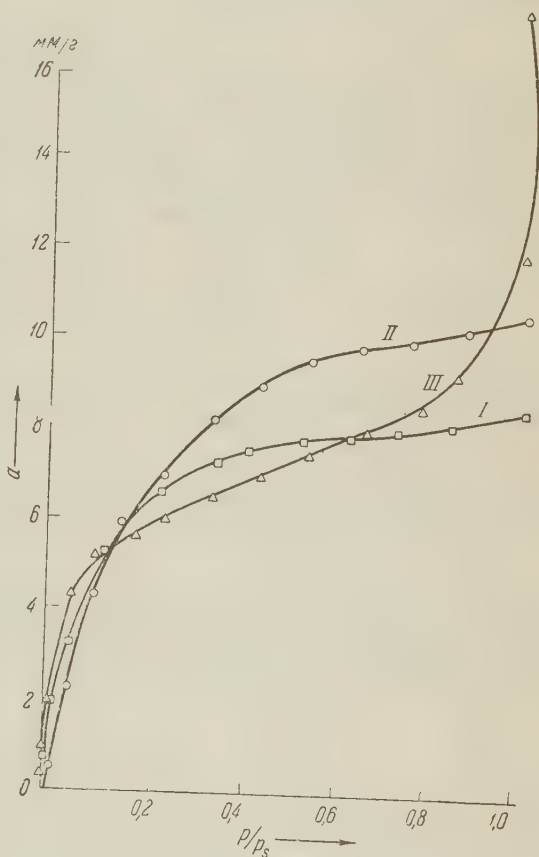


Рис. 1. Изотермы адсорбции паров метилового спирта на углях I, II, III

где величины с индексами 1 и 2 относятся соответственно к двум разным интервалам заполнений. За единицу принят коэффициент диффузии для величины адсорбции a_0 , соответствующей заполненному объему микропор.

Экспериментальные данные достаточно хорошо удовлетворяют закону корня до $\gamma = 0,6-0,8$. Кривые зависимости коэффициента диффузии D и величины $D\Gamma$ (Γ — константа Генри) от заполнения для исследованных образцов углей приведены на рис. 2 и 3.

Если допустить наличие в активном угле конгломератов из элементарных кристаллитов углерода с более или менее компактной упаковкой, так что свободные полости между кристаллитами представляют собой микропоры, соединенные между собой (см. рис. 4), то одновременное уменьшение D и $D\Gamma$ с заполнением можно объяснить следующим образом. Путь движения молекул от поверхности в глубь зерна к адсорбционным центрам лежит через широкие и узкие каналы, в которых коэффициенты диффузии различны. Широкие каналы — это свободные полости между конгломератами кристаллитов, узкие каналы — микропоры. Общий коэф-

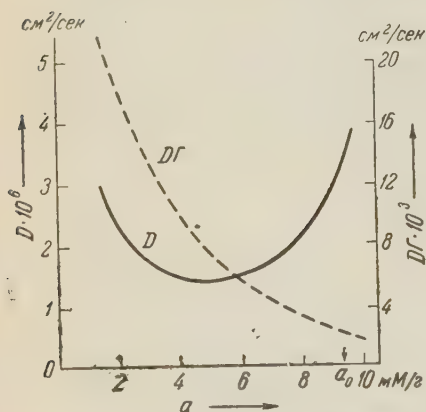


Рис. 2. Зависимость коэффициента диффузии D и величины $D\Gamma$ от адсорбции a на угле IIa

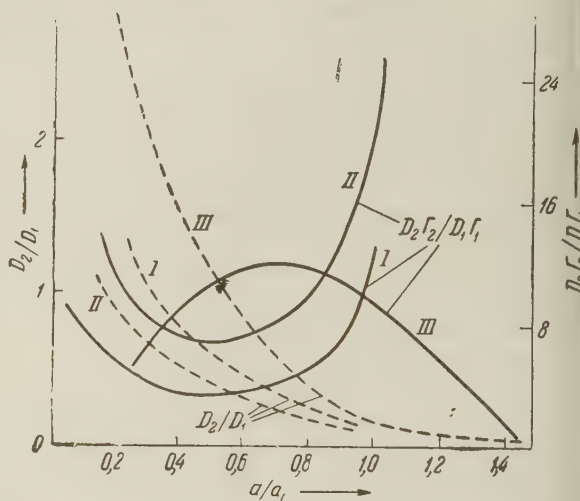


Рис. 3. Зависимость отношения коэффициентов диффузии D_2/D_1 и $D_2\Gamma_2/D_1\Gamma_1$ от адсорбции a на углях I, II и III

фициент диффузии зависит от частных значений коэффициентов диффузии в широких и узких порах. Для элемента пути, изображенного на рис. 4 б, общий коэффициент диффузии может быть записан в виде

$$D = \frac{D_1 D_{II}}{\alpha D_I + (1 - \alpha) D_{II}}, \quad (5)$$

где D_I — коэффициент диффузии в широкой поре; D_{II} — коэффициент диффузии в микропористой зоне; $\alpha = \frac{l_{II}}{l_I + l_{II}}$ — доля пути диффундирующих молекул через микропоры.

В процессе адсорбции микропоры заполняются адсорбируемым веществом, при этом уменьшается свободное пространство между кристаллитами углерода и, следовательно, уменьшается коэффициент диффузии в микропористой зоне. Коэффициенты диффузии в широких порах в этом процессе практически не меняются. Понижение D_{II} ведет, согласно (5), к понижению общего коэффициента диффузии. Можно получить более общее выражение для D , если принять во внимание

пределение пор по радиусам, наличие параллельных каналов и другие
 описывающие обстоятельства, но качественно картина не меняется.

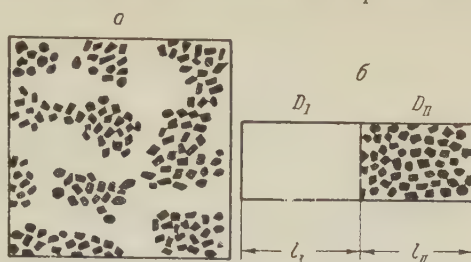


Рис. 4. Схематическое изображение пористой
 структуры активного угля (а) и элемента
 пористой структуры (б)

Институт физической химии
 Академии наук СССР

Поступило
 22 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. M. Barrer, D. W. Riley, J. Chem. Soc., 1948, 133. ² R. M. Barrer, W. Brook, Trans. Farad. Soc., 49, 1049 (1953). ³ P. C. Carman, F. A. Raai, Proc. Roy. Soc., A209, 38 (1951). ⁴ P. C. Carman, F. A. Raai, Trans. Farad. Soc., 50, 842 (1954). ⁵ P. C. Carman, Flow of Gases through Porous Media, London, 1956. ⁶ К. Каммемейер, Ind. Eng. Chem., 50, 697 (1958). ⁷ H. W. Nabgood, Canad. J. Chem., 36, 1384 (1958). ⁸ R. M. Barrer, Trans. Farad. Soc., 37, 590 (1941). ⁹ Д. П. Тимофеев, И. Т. Ерашко, ДАН, 129, 384 (1959). ¹⁰ Д. П. Тимофеев, ДАН, 131, № 6 (1960).

К. С. ШИФРИН и А. Я. ПЕРЕЛЬМАН

КИНЕТИКА ПЕРЕГОНКИ В ПЕРЕОХЛАЖДЕННОЙ СИСТЕМЕ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 25 IX 1959)

1. В переохлажденных системах, когда одновременно в значительном интервале температуры присутствуют капли, кристаллы и пар, перегонка является основным процессом, определяющим изменение состояния системы во времени. Она приводит к непрерывному росту кристаллов, испарению капель и постепенному изменению плотности пара. Обычно это явление осложнено рядом обстоятельств, однако анализ вопроса, проведенный (1), показывает, что простейшая схема, рассмотренная ниже, является основной.

Цель настоящей работы состоит в том, чтобы исследовать кинетику перегонки в чистом виде и построить несложную схему расчета явления для любого конкретного случая.

2. Введем обозначения: $a = a(t)$ — радиус частицы, ρ — плотность вещества частицы; n — число частиц в единице объема, причем индекс 1 будет относиться к каплям, индекс 2 — к кристаллам; D — коэффициент диффузии пара в воздухе; $c = c(t)$ — плотность пара, причем c_1 соответствует насыщению пара над каплями, а c_2 — над кристаллами,

$$\Delta c = c_1 - c_2 > 0. \quad (1)$$

Предполагая, что в начальный момент $t = 0$ система состоит из переохлажденных капель, ядер кристаллов, радиус $a_1(0)$ которых пренебрежимо мал, и пара, плотность которого соответствует насыщению над переохлажденной каплей, начальные условия процесса будут

$$a_1(0), a_2(0) = 0, \quad c(0) = c_1. \quad (2)$$

Процесс перекачки описывается системой дифференциальных уравнений

$$\frac{dc}{dt} = 4\pi n_1 a_1 D (c_1 - c) + 4\pi n_2 D (c_2 - c) a_2, \quad (3)$$

$$\rho_1 a_1 \frac{da_1}{dt} = D (c - c_1), \quad (4)$$

$$\rho_2 a_2 \frac{da_2}{dt} = D (c - c_2). \quad (5)$$

Система (3) — (5) с начальными условиями (2) представляет собой задачу Коши. Из (3) — (5) сразу получаем два интеграла

$$c(t) + \frac{4}{3}\pi\rho_1 n_1 a_1^3(t) + \frac{4}{3}\pi\rho_2 n_2 a_2^3(t) = M, \quad (6)$$

$$\rho_1 a_1^2(t) - \rho_2 a_2^2(t) = \rho_1 a_1^2(0) - 2D\Delta c t. \quad (7)$$

При помощи (6) и замены переменных

$$X = \sqrt[3]{\left(\frac{4}{3}\pi \frac{n_2 \rho_2}{M - c_2}\right)^2 a_2^2(t)}, \quad (8)$$

$$Y = \frac{\Delta}{a_1^2(0)} a_1^2(t) \quad (9)$$

равнения (4) и (5) могут быть приведены к одному дифференциальному уравнению (подробнее см. (2))

$$\frac{dY}{dX} = \left(\frac{\rho_2}{\rho_1}\right)^{1/3} v^{-2/3} \frac{X^{3/2} + Y^{3/2} - \Delta^{3/2}}{X^{3/2} + Y^{3/2} - 1}, \quad Y(0) = \Delta. \quad (10)$$

здесь

$$v = n_2/n_1, \quad (11)$$

$$\Delta = \frac{q_1(0)}{\Delta c + q_1(0)}, \quad q_1(0) = 4/3 \pi \rho_1 n_1 a_1^3(0). \quad (12)$$

Обозначим время, в течение которого происходит весь процесс переноски, через T^* . Мы определим его из условия, что процесс полностью закончится, когда плотность пара $c(t)$ достигнет значения c_2 , т. е.,

$$c(T^*) = c_2. \quad (13)$$

В силу единственности решения задачи Коши (2) — (5) по (13) однозначно определяются T^* , $a_1(T^*)$ и $a_2(T^*)$.

3. Строгий анализ задачи проведен в (2). Отметим следующие выводы.

1) Процесс разбивается на две стадии. Время первой стадии T соответствует полному испарению капель, т. е. $a_1(T) = 0$. При этом

$$a_2(T) = \sqrt{X_I} a_{2 \max}, \quad (14)$$

где

$$\Delta < X_I < 1, \quad (15)$$

$a_{2 \max}$ — максимально возможный радиус кристалла,

$$a_{2 \max} = \sqrt[3]{\frac{M - c^2}{4/3 \pi \rho_2 n_2}}. \quad (16)$$

Время T определяется формулой

$$T = \frac{\rho_2 a_{2 \max}^2 X_I + \rho_1 a_1^2(0)}{2D\Delta c}. \quad (17)$$

2) Вторая стадия процесса, в течение которой $a_1 \equiv 0$, состоит в конденсации излишнего количества пара на кристаллы. Она длится бесконечно долго за счет асимптотического приближения dc/dt к нулю. Практически целесообразно, например, считать, что вторая стадия продолжается время T' , в течение которого кристалл достигнет не менее 96% своего максимального значения. Тогда

$$T' = \frac{1}{\pi n_2 D a_{2 \max}}. \quad (18)$$

и полное время процесса

$$T^* \simeq \frac{\rho_2 a_{2 \max}^2 X_I + \rho_1 a_1^2(0)}{2D\Delta c} + \frac{1}{\pi n_2 D a_{2 \max}}. \quad (19)$$

3) Будем оценивать роль каждой стадии относительным приростом радиусов кристаллов. Имеют место формулы

$$a_{2I} = \sqrt{X_I} a_{2 \max}, \quad a_{2II} = (1 - \sqrt{X_I}) a_{2 \max}, \quad \Delta < X_I < 1, \quad (20)$$

где $a_{2I} = a_2(T)$ и a_{2II} — приросты радиусов за время первой и второй стадий. Отметим, что при $X_I > 0,9$ второй стадией с точностью до 5% вообще можно пренебречь.

4) X_1 определяется для данного вещества по Δ и ν , причем X_1 убывает как с уменьшением Δ , так и с уменьшением ν . Уменьшение Δ вызывается увеличением Δc^* — доли вещества в парообразном состоянии перегоняемого в кристаллы, относительно доли вещества в жидком состоянии, $q_1(0) = \frac{4}{3}\pi n_1 \rho_1 a_1^3(0)$. Уменьшение ν при фиксированных Δ , Δ и $a_1(0)$ происходит за счет уменьшения n_2 — количества ядер кристаллов.

Отметим, что независимо от Δ при $n_2 \ll n_1$, т. е. при $\nu \ll 1$, величины a_{21} , a_{211} и $a_{2\max}$ имеют порядок $\nu^{-1/2}$.

5) Значение X_1 можно определить непосредственно по Δ и ν (подробнее об этом см. в п. 4), т. е. прямо по входным данным, не производя предварительно расчета кинетики первой стадии процесса. Тем самым по формулам (17), (19) и (20) сразу же определяются время первой стадии, время всего процесса, а также приросты радиусов кристаллов a_{21} и a_{211} .

4. Для расчета кинетики первой стадии нужно численно решать дифференциальное уравнение (10), зависящее от двух параметров Δ и ν . Чтобы упростить эту громоздкую операцию, нами составлен набор решений уравнения (10), соответствующий широкому диапазону значений Δ и ν : $\Delta = 0,1(0,1)0,9$; $\nu = 10^{-3}; 10^{-2}; 10^{-1}; 0,2; 0,5; 1; 2,5; 10; 10^2; 10^3$. Эти решения представлены в форме таблиц специальной функции $Y = F(X; \Delta; \nu)$ для X в интервале $(0,1)$ с $\Delta X = 0,05$ (или $0,1$) (см. табл. 1—9). Кроме того, в (2) приведена табл. 10 для определения X по Δ и ν . При использовании таблиц в (2) следует учитывать «поправку на вещество». Дело в том, что таблицы составлены применительно к воде. Поэтому для использования табл. 1—10 при анализе перегонки другого вещества в качестве входного параметра в таблицах ν следует брать не n_2/n_1 , а величину ν' .

$$\nu' = \sqrt{\frac{1,9\sigma_1}{\rho^2}} \nu. \quad (21)$$

Расчет выполняется так. При помощи табл. 1—9 (2) для данных Δ и ν' находим по X соответствующие значения Y . Используя (8) и (9), по X и Y переходим к $a_2(t)$ и $a_1(t)$. Учитывая

$$M = c_1 + q_1(0), \quad (22)$$

по (6) находим $c(t)$. Время t , соответствующее этим $a_2(t)$, $a_1(t)$ и $c(t)$ определяем по (7).

5. При анализе второй стадии удобно ввести в рассмотрение время

$$\tau = t - T, \quad (23)$$

отсчитываемое от конца первой стадии. Для X_1 , удовлетворяющих условию

$$0,65 \leq X_1 < 1, \quad (24)$$

расчет кинетики второй стадии с ошибкой не более 10% можно производить по приближенной формуле

$$\alpha(\tau) = \alpha_0 e^{-\beta\tau}, \quad 0 \leq \tau \leq T', \quad (25)$$

где

$$\alpha(\tau) = \frac{a_{2\max} - a_2(\tau)}{a_{2\max}}, \quad \alpha_0 = 1 - \sqrt{X_1}. \quad (26)$$

$$\beta = 4\pi n_2 D a_{2\max}. \quad (27)$$

* Δc зависит от температуры, при которой происходит перегонка.

** $(\rho_2/\rho_1)^{1/2}$ можно включить в ν .

Если условие (24) не имеет места, то расчет несколько усложняется (см. (2)).

$c(\tau)$ во второй стадии определяется по формуле

$$c(\tau) = M - \frac{4}{3} \pi \rho_2 n_2 a_2^3(\tau). \quad (28)$$

6. Развита выше схема содержит полный анализ поставленной задачи и позволяет быстро рассчитать кинетику обеих стадий процесса перегонки. Обратимся к некоторым физико-химическим выводам.

1) На рис. 1 приведены кривые, описывающие первую стадию перегонки в системе пар — вода — лед при $t = -20^\circ$, $n_1 = 60 \text{ см}^{-3}$, $n_2 = 6 \text{ см}^{-3}$,

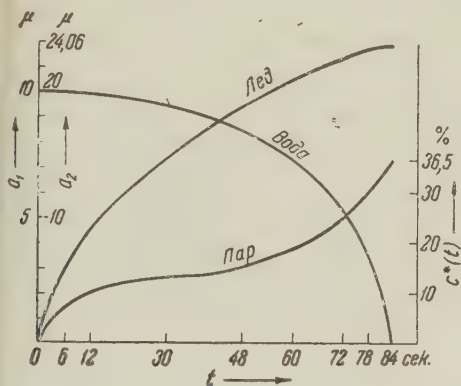


Рис. 1

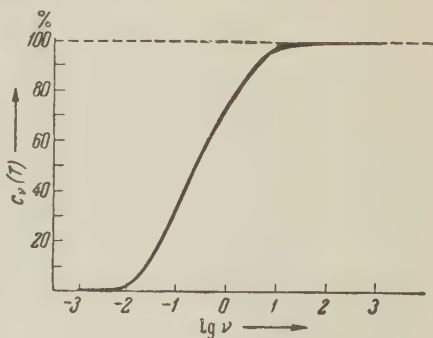


Рис. 2

$a_1(0) = 10 \mu$. Наряду с кривыми $a_1(t)$ и $a_2(t)$ на рис. 1 приведена также кривая для величины $c^*(t)$

$$c^*(t) = \frac{c_1 - c(t)}{\Delta c}, \quad (29)$$

характеризующей относительное изменение плотности в течение первой стадии перегонки. Интересно, что, несмотря на то что капли воды в 10 раз больше, чем кристаллов, к концу первой стадии процесса плотность пара на 36,5% (в долях Δc) отличается от c_1 . Время первой стадии здесь 83,9 сек., величина $X_1 = 0,809$. Вторая стадия описывается формулой $\alpha(\tau) = 0,982 e^{-0,040\tau}$. Продолжительность ее $T' = 10$ сек., а полное время перегонки $T^* \simeq 94$ сек.

2) Относительное изменение плотности пара к моменту полного испарения капель

$$c^*(T) = \frac{M - c_2}{\Delta c} \sqrt{X_1^3} = \frac{q_1(0)}{\Delta c}, \quad \Delta c = M - c_2 - q_1(0). \quad (30)$$

Зависимость $c^*(T)$ от числа вносимых ядер кристаллов, n_2 , для приведенного выше примера изображена на рис. 2 ($c^*(T)$ на графике). Отметим, что в (30) от n_2 зависит только X_1 . Из рис. 2 видно, что практически при $\nu < 0,01$, пока капли существуют, концентрация равна c_1 , при $\nu > 10$ она к моменту полного испарения капель становится равной c_2 , и, значит, второй стадии перегонки не будет. Интересен почти линейный ход c^* от $\lg \nu$ в интервале ν от 0,01 до 10.

Всесоюзный заочный
лесотехнический институт

Поступило
10 IX 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ К. С. Ш и ф р и н, Тр. Главн. геофиз. obs., в. 31 (1951). ² К. С. Ш и ф р и н, А. Я. П е р е л ь м а н, Изв. АН СССР, сер. геофиз., № 6 (1960).

С. Г. ЭНТЕЛИС, К. С. КАЗАНСКИЙ и Н. М. ЧИРКОВ

ТЕРМОДИНАМИКА ПРОТОНИЗАЦИИ ИЗОБУТИЛЕНА

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 19 I 1960)

Вопрос о существовании алифатических ионов карбония и соответствующих π -комплексов давно обсуждается в литературе. С одной стороны, многочисленные данные, полученные при изучении кинетики кислотно-каталитических реакций, настойчиво приводят исследователей к механизмам с участием алифатических ионов карбония или π -комплексов. С другой стороны, отсутствие фактов прямого их обнаружения и неутешительные термохимические расчеты доказывают, как будто, неустойчивость этих частиц и невыгодность их образования, тем самым делая сомнительной концепцию ионов карбония в трактовке ряда реакций, например превращений олефинов.

Касаясь термохимических расчетов, следует отметить, что имеющиеся в литературе расчеты теплоты реакции протонизации олефинов в водном растворе



не могут с требуемой точностью дать интересующую величину. Необходимые для проведения таких расчетов данные по теплотам сольватации ΔH_s ионов карбония получаются приближенно и очень ненадежны (для трет.-C₄H₉⁺ $\Delta H_s = -40-69$ ккал/моль). Даже такая фундаментальная величина, как теплота сольватации протона, по данным разных авторов равна -225 , -257 , -259 и -282 ккал/моль. Неудивительно поэтому, что результаты расчетов Эванса и Гальперна ⁽¹⁾, принявших $\Delta H_s(\text{H}^+) = -282$ ккал/моль, дают для реакции (1) теплоту $\Delta H_R = 26,1$ ккал/моль, а те же расчеты, проведенные со значением $\Delta H_s(\text{H}^+) = -256$ ккал, дают $\Delta H_R = \pm 0$ ккал/моль.

Вопрос о непосредственном определении величины константы равновесия реакции протонизации олефинов, ее теплоты и энтропии превратился в важный и принципиальный вопрос, от решения которого зависят представления о природе и механизме кислотного катализа.

Нами предпринята попытка решения этого вопроса путем прямых экспериментов. Объектом исследования был выбран изобутилен в системе $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$. В отличие от описанных в литературе работ, в которых изучалась кинетика и термодинамика поглощения изобутилена кислотами, в настоящей работе для непосредственного наблюдения за превращением $\text{изо-C}_4\text{H}_8$ в жидкой фазе применен спектрофотометрический метод. Применение этого метода в данном случае возможно благодаря обнаруженному нами в водном растворе спектру поглощения непротонизованного изобутилена (см. рис. 1). Это поглощение, лежащее вблизи границы прозрачности кварцевой оптики (210—220 м μ), является склоном пика $\text{изо-C}_4\text{H}_8$ с максимумом, согласно литературным данным, при 185—190 м μ . Нам не удалось обнаружить спектральных проявлений ионизованных частиц (BH^+), и их концентрация определялась по разности

$$C_{\text{BH}^+} = C_0 - C_{\text{B}}^0, \quad (2)$$

где C_0 и C_B^0 — полная концентрация растворенного изобутилена и концентрация неионизованной формы его соответственно.

При таком методе расчета мы, естественно, не можем отличить π -комплекс от иона карбония и условно считаем, что весь протонизованный изобутилен присутствует в виде трет.- $C_4H_9^+$.

В исследуемой системе имеет место реакция гидратации изобутилена с образованием третичного бутилового спирта. Для замедления этой реакции, которая при обычных температурах слишком быстра, чтобы иметь возмож-

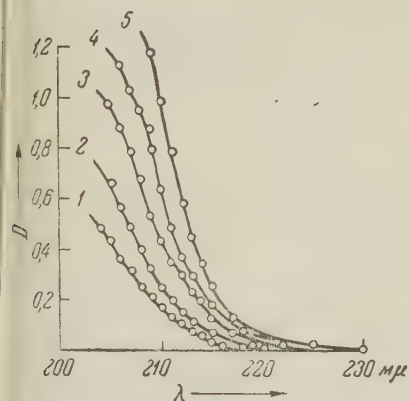


Рис. 1. Спектр поглощения изобутилена в водном растворе при различных концентрациях (в моль/л): 1— $2,2 \cdot 10^{-4}$; 2— $3,3 \cdot 10^{-4}$; 3— $5,7 \cdot 10^{-4}$; 4— $8,1 \cdot 10^{-4}$; 5— $1,27 \cdot 10^{-3}$

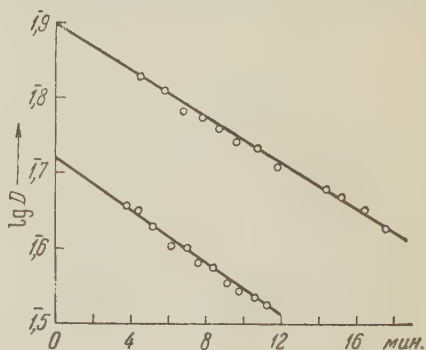


Рис. 2. Экстраполяция кинетических кривых убыли изобутилена к $t = 0$

ность произвести надежную экстраполяцию к нулевому времени, мы работали при пониженных температурах ($-15 \div -35^\circ$). Величина C_B^0 , соответствующая равновесию (1), находилась экстраполяцией кинетических кривых к $t = 0$ по мономолекулярному закону (рис. 2).

Экспериментальная часть

Растворение газообразного изобутилена в серной кислоте нужной концентрации (25—50%) проводилось непосредственно в кварцевой цельнопаяной кювете, присоединяемой к стеклянной установке на шлифе и погруженной в термостат при температуре -15 , -25 или -35° . Перемешивание в кювете осуществлялось интенсивным встряхиванием при помощи специального приспособления*.

Полная концентрация растворенного изобутилена C_0 находилась по убыли давления в известном объеме. После завершения поглощения, которое продолжалось 30—40 сек., кювета переносилась в термостатированный при той же температуре кюветодержатель спектрофотометра СФ-4, где регистрировалось изменение во времени оптической плотности при 210 мкм (D_{210}), происходящее вследствие убыли C_B за счет гидратации (время отсчитывалось с момента прекращения насыщения). Путем экстраполяции в координатах $\lg D_{210} - \tau$ (рис. 2) находилось значение оптической плотности, соответствующее $C_B^0 = D_{210}^0 / \epsilon l$, где l — длина кюветы (1,5 см), ϵ — молярный коэффициент поглощения непротонизованной формы изобутилена при температуре опыта, выраженный в л/моль·см.

Коэффициенты поглощения ϵ находились из зависимости D_{210} от концентрации изобутилена в водном растворе; концентрации определялись из давления над раствором по закону Генри $C = h p$, величины h были

* Без встряхивания обмен между жидкой и газовой фазами практически отсутствует.

измерены нами ранее⁽²⁾. Закон Бэра соблюдался во всей изученной области температур и концентраций. Ввиду того, что измерение величин ϵ при отрицательных температурах принципиально невозможно, коэффициенты поглощения были измерены в широком интервале температур (2—92,5°) и производилась экстраполяция к низким температурам по эмпирической формуле

$$\frac{1}{\epsilon} = a - bt, \quad (4)$$

которая, как видно на рис. 3, удовлетворительно описывает зависимость от температуры ($a = 2,46 \cdot 10^{-3}$ моль·см/л; $b = 2,38 \cdot 10^{-5}$ моль·см/л·сек

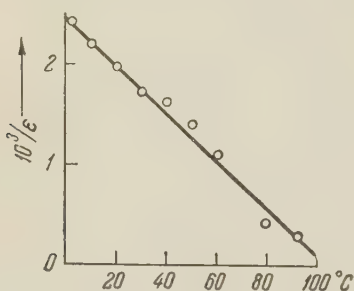


Рис. 3. Зависимость коэффициента поглощения изобутилена в водном растворе при λ 210 мμ от температуры

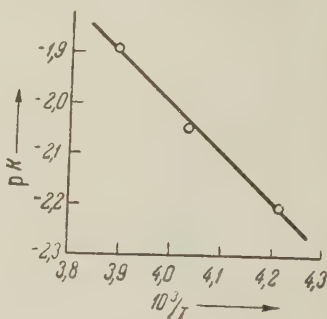


Рис. 4. Зависимость $рК_{\text{изо-С}_4\text{Н}_8}$ от обратной температуры

Зная C_0 , C_B^0 и, по уравнению (2), $C_{\text{ВН}^\oplus}$, можно по известной формуле найти величину $рК$:

$$рК = H_0 - \lg \frac{C_B^0}{C_0 - C_B^0} = H_0 - \lg \frac{C_B^0}{C_{\text{ВН}^\oplus}}. \quad (4)$$

Величины функции кислотности растворов H_2SO_4 при температурах опыта находились экстраполяцией по данным А. И. Гельбштейна, Г. Г. Щегловой и М. И. Темкина⁽³⁾. Найденные нами значения констант основности ($рК$), приведены в табл. 1. Значительная ошибка в определении констант основности и наблюдавшееся небольшое изменение их величины с кислотностью связаны, по-видимому, с большим числом неизбежных экстраполяций при расчетах.

Таблица 1

t, °C	рК	±Δ
-15	-1,89	0,10
-25	-2,05	0,15
-35	-2,21	0,16

На рис. 4 представлена зависимость $рК$ от $1/T$, которая дает величину теплоты протонизации $\text{изо-С}_4\text{Н}_8$: $\Delta H_R = 4,3 \pm 4$ ккал/моль и энтропию реакции $\Delta S = +8,20$ э. е. (для среднего ΔH_R). Выражение для константы $K = h_0 C_B / C_{\text{ВН}^\oplus}$ запишется так:

$$2,3R \text{ рК} = \frac{-4300}{T} + 8,20. \quad (5)$$

Обсуждение результатов

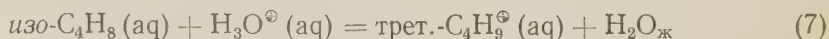
Полученные значения $рК$ указывают на наличие существенных концентраций протонизованного изобутилена при концентрациях кислот, в которых идут обычно кислотно-каталитические превращения. Эти концентрации находят подтверждение в расчетах по кинетическим данным.

Найденная теплота реакции протонизации *изо*-C₄H₈, равная $\Delta H_R = 4,3 \pm 4$ ккал дает возможность оценить значение теплоты сольватации иона карбония изобутилена $\Delta H_s(R^{\oplus})$.

Теплота реакции передачи протона от H₃O[⊕] к *изо*-C₄H₈ в газовой фазе



равна разности ($P_{\text{изо-C}_4\text{H}_8} - P_{\text{H}_2\text{O}}$), где P — сродство к протону соответствующей молекулы. Если $P_{\text{изо-C}_4\text{H}_8} = 198$ ккал/моль ⁽⁴⁾ *, а $P_{\text{H}_2\text{O}} = 169$ ккал/моль ⁽⁵⁾, то реакция (6) экзотермична с теплотой $\Delta H_R = -29$ ккал/моль. Для того чтобы в жидкой фазе теплота реакции (1) или, что то же, реакции



стала равной 4,3 ккал/моль, теплоты сольватации реагентов в правой и левой частях уравнения (6) должны отличаться на +33 ккал/моль:

$$\Delta H_s(\text{трет.-C}_4\text{H}_9^{\oplus}) + \Delta H_s(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_s(\text{изо-C}_4\text{H}_8) - \Delta H_s(\text{H}_3\text{O}^{\oplus}) = 33 \text{ ккал.} \quad (8)$$

Принимая, что: $\Delta H_s(\text{H}_2\text{O}) = -10,3$ ккал-моль ⁽⁸⁾; $\Delta H_s(\text{изо-C}_4\text{H}_8) = -4,6$ ккал/моль ⁽²⁾ и $\Delta H_s(\text{H}_3\text{O}^{\oplus}) = -102$ ккал/моль, ** получим для теплоты гидратации иона трет.-C₄H₉[⊕] значение $\Delta H_s(\text{трет.-C}_4\text{H}_9^{\oplus}) = -64$ ккал/моль (± 4 ккал/моль).

В старой работе Эванс принимает ⁽⁶⁾ как наиболее вероятное для трет.-C₄H₉[⊕] значение $\Delta H_s = -69$ ккал, по Франклину ⁽⁴⁾ и В. Н. Кондратьеву и Н. Д. Соколову ⁽⁷⁾ $\Delta H_s = -40$ ккал. Из двух приведенных величин следует отдать предпочтение последней, более точной. Тот факт, что найденная нами теплота сольватации иона карбония более чем на 20 ккал превышает величину, вычисленную авторами ^(4,7), является естественным, так как расчет по формуле, связывающей ΔH_s с радиусом иона, учитывает лишь сольватацию за счет чисто электростатических сил.

Как правильно отмечают В. Н. Кондратьев и Н. Д. Соколов, в этих расчетах надо учитывать и неэлектростатическое взаимодействие, которое, видимо, играет немаловажную роль. Однако нельзя согласиться с этими авторами, когда они при вычислении сродства R[⊕] к молекуле воды C₄H₁₀ считают, что ион карбония в воде существует только в форме алкоксона ROH₂[⊕]. В действительности существуют два вида взаимодействия иона карбония с водой: сольватационное, о котором шла речь выше, и «сильное», донорно-акцепторное взаимодействие с одной из молекул воды с образованием иона алкоксона. Эти состояния разделены потенциальным барьером.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
15 I 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A. G. Evans, J. Halpern, Trans. Farad. Soc., 48, 1034 (1952). ² К. С. Казанский, С. Г. Энтелис, Н. М. Чирков, ЖФХ, 33, 1409 (1959). ³ А. И. Гельбштейн, Г. Г. Щеглова, М. И. Темкин, ДАН, 107, 108 (1956). ⁴ J. Z. Frankin, Trans. Farad. Soc., 48, 443 (1952). ⁵ В. Л. Талл-розе, Е. Л. Франкевич, ДАН, 111, 376 (1956). ⁶ A. G. Evans, Trans. Farad. Soc., 42, 719 (1946). ⁷ В. Н. Кондратьев, Н. Д. Соколов, ЖФХ, 29, 1265 (1955). ⁸ Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds, Pittsburgh, 1953.

* Теплота образования *изо*-C₄H₈ равна $\Delta H_f = -4,04$ ккал/моль ⁽⁸⁾.

** $-\Delta H_s(\text{H}_3\text{O}^{\oplus}) = \Delta H_f^0(\text{H}^{\oplus} \text{газ}) + \Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O} \text{газ}) - P(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_f^0(\text{H}_3\text{O}^{\oplus} \text{aq})$ по данным работ ⁽⁴⁾ и ⁽⁵⁾.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

П. Г. МАСЛОВ

НЕКОТОРЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
АЛКИЛПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОЛА

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 15 II 1960)

Физико-химические свойства большинства производных бензола изучены недостаточно; частично они известны лишь для нескольких десятков представителей ^(1,2). Между тем знание физико-химических свойств многих производных бензола представляет известный практический интерес ^(1,2).

Было бы крайне затруднительно, а во многих случаях и невозможно подвергать каждое из интересующих соединений экспериментальному изучению. В связи с этим необходимо всемерно использовать различные теоретические и полуэмпирические методы ⁽³⁻⁵⁾. Мы считаем, что в связи с этим самостоятельный интерес представляют аддитивные и аддитивно-статистические методы ^(3,4,6-9), обладающие рядом преимуществ в сравнении с другими методами изучения.

В настоящем сообщении на основе аддитивно-статистического метода получены приближенные формулы для нахождения ряда характеристик семейства различных алкилпроизводных бензола.

Как оказалось, критические параметры: давление $p_{кр}$, объем $V_{кр}$ и плотность $d_{кр}$ производных бензола, содержащих до четырех замещающих метильных, этильных, пропильных или изопропильных и других групп, можно оценить по следующим формулам:

$$p_{кр} \cong (8,1\delta_0 + 1,5\delta_1 - 3,1\delta_2 - 9,5\delta_3 + \alpha_o - 0,5\alpha_m - 0,5\alpha_n) \text{ атм}; \quad (1)$$

$$V_{кр} \cong (0,043\delta_0 + 0,103\delta_1 + 0,158\delta_2 + 0,223\delta_3 + 0,010\alpha_m - 0,010\alpha_n) \text{ л/моль}; \quad (2)$$

$$d_{кр} \cong (0,050\delta_0 + 0,032\delta_1 + 0,033\delta_2 + 0,030\delta_3 + 0,018\alpha_o + \\ + 0,008\alpha_m + 0,028\alpha_n) \text{ г/см}^3. \quad (3)$$

Для тех же производных бензола обратная величина коэффициента критичности или, что то же, критического коэффициента сжимаемости определяется из соотношения

$$\left[\frac{pV}{RT} \right]_{кр} = (0,046\delta_0 + 0,032\delta_1 + 0,012\alpha_o + 0,012\alpha_m + 0,002\alpha_n). \quad (4)$$

Аналогично оценка критической температуры $t_{кр}$ для алкилпроизводных бензола, содержащих не более четырех замещающих радикалов, может быть дана по общей формуле вида

$$t_{кр} \approx \left[48,2\delta_0 + 78,9\delta_1 + 98,9\delta_2 + \sum_{j=3}^{15} \delta_j (68 - 6,4u + 18,6z_j) + \right. \\ \left. + (8,3 + r_j)\alpha_o + (4,8 + 3r_j)\alpha_m - (5,8 + 2r_j)\alpha_n \right] ^\circ\text{C}. \quad (5)$$

Далее, обратная величина температурного коэффициента давления, т. е. $\Delta t/\Delta p$ в точке $p = 760$ мм рт. ст. для алкилпроизводных бензола

Таблица 1

Сравнение физических характеристик некоторых производных бензола, вычисленных по формулам авторов, с данными опытов (1, 2)

Соединение	n_D^{20}		$\frac{[M/\Delta\rho] \cdot ^\circ C}{\text{мм рт. ст. при } 760 \text{ мм}}$		$t_{\text{кр.}} \text{ } ^\circ C$		$P_{\text{кр.}} \text{ атм.}$		$U_{\text{кр.}} \frac{\text{л}}{\text{моль}}$		$d_{\text{кр.}} \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$		$\left[\frac{pV}{RT} \right]_{\text{кр}}$	
	расчет	опыт	расчет	опыт	расчет	опыт	расчет	опыт	расчет	опыт	расчет	опыт	расчет	опыт
1,3-Диметилбензол	1,498	1,497	0,0490	0,0490	346	346,0	35,0	0,39	0,39	0,27	0,27	0,26	0,26	0,27
1,2,3-Триметилбензол	1,518	1,514	0,0530	0,0526	393	395	30,4	0,45	0,45	0,29	0,28	0,28	0,28	0,26
1,2,4-Триметилбензол	1,510	1,505	0,0529	0,0519	379	381,5	~29	0,44	0,44	0,30	0,28	0,26	0,26	0,26
1,3,5-Триметилбензол	1,504	1,499	0,0520	0,0510	367	369	~27,4	0,47	0,43	0,27	0,28	0,27	0,27	0,26
1-Метил-2-пропилбензол	1,500	1,500	0,0540	0,0535	406	—	~25	~0,50	—	0,28	—	0,26	—	—
1-Метил-4-пропилбензол	1,492	1,492	0,0537	0,0535	386	—	~24	~0,49	—	0,29	—	0,25	—	—
1-Метил-2-изопропилбензол	1,499	1,501	0,0534	0,0529	378,6	—	~25	~0,50	—	0,28	—	0,26	—	—
1-Метил-3-изопропилбензол	1,493	1,493	0,0526	0,0524	378	—	~24	~0,51	—	0,27	—	0,26	—	—
1-Метил-4-изопропилбензол	1,492	1,491	0,0531	0,0528	379	—	~24	~0,49	—	0,29	—	0,25	—	—
1,2-Диэтилбензол	1,503	1,504	0,0532	0,0534	401	—	~27	~0,49	—	0,28	—	0,26	—	—
1,3-Диэтилбензол	1,496	1,496	0,05254	0,05293	380	—	~25,7	~0,50	—	0,27	—	0,26	—	—
1,4-Диэтилбензол	1,495	1,495	0,05294	0,05351	381	—	~25,7	~0,48	—	0,29	—	0,25	—	—
1-Метил-2-этилбензол	1,504	1,505	0,0514	0,0513	398	—	32	0,43	0,44	0,28	0,28	0,26	0,26	0,26
1-Метил-3-этилбензол	1,497	1,497	0,0510	0,0540	408	402,5	30,4	0,44	0,44	0,27	0,28	0,26	0,26	0,26
1-Метил-4-этилбензол	1,496	1,495	0,0512	0,0515	409	389	30,4	0,42	0,44	0,29	0,28	0,25	0,25	0,26

определяется по единому соотношению, а именно:

$$\Delta t/\Delta p = [0,00712\delta_0 + 0,01033\delta_1 + 0,01248\delta_2 + 0,01536\delta_3 + 0,01476\delta_{3u} + \\ + \sum_j \delta_j (0,00837 + 0,00233z_j) + (0,00040 - 0,00030r_j)\alpha_o - \\ - (0,00010 + 0,00040r_j)\alpha_m + (0,00030 - 0,00040r_j)\alpha_n] \text{ град/мм рт. ст.} \quad (6)$$

Коэффициенты преломления алкилпроизводных бензола для линии натрия при 20° можно вычислять по выражению типа

$$n_D^{20} = 0,2502\delta_0 + 0,2460\delta_1 + 0,2450\delta_2 + 0,2411\delta_3 + 0,2389\delta_4 + 0,2355\delta_{3u} + \\ + 0,2367\delta_{4u} + \sum_j \delta_j (0,2394 - 0,0006z_j) + 0,0120\alpha_o + 0,0053\alpha_m + 0,0040\alpha_n. \quad (7)$$

Температуры кипения некоторых производных бензола при 760 мм можно оценить по соотношению

$$t_{\text{кип}} \approx [13,4\delta_0 + 43,5\delta_1 + 64\delta_2 + 87,9\delta_3 + 81,3\delta_{3u} + 99\delta_{4u} + 116,5\delta_4 + \\ + \sum_j^{12} \delta_j (44,4 + 19z_j) + (4,5 - 2,2r_j)\alpha_o - (2,3 + r_j)\alpha_m - (2,6 + 0,2r_j)\alpha_n]^\circ\text{C.} \quad (8)$$

В формулах (1) — (8) δ_0 — число атомов водорода, присоединенных непосредственно к бензольному кольцу и не замещенных функциональными группами; $\delta_1, \delta_2, \delta_3$ и δ_4 — соответственно число метильных, этильных, *n*-пропильных и *n*-бутильных радикалов в данном соединении; δ_j при $j \geq 5$ — число *n*-пентильных и т. д. радикалов C_nH_{2n+1} ; δ_{3u}, δ_{4u} — число изопропильных и изобутильных радикалов, замещающих водород в бензоле; z_j — общее число атомов углерода в радикале C_nH_{2n+1} ; $\alpha_o, \alpha_m, \alpha_n$ — число пар алкильных радикалов в данном соединении, находящихся друг к другу соответственно в орто-, мета- и параположении, эти поправки являются эмпирическими; r_j — число метиленовых групп CH_2 в радикале.

Таблица 2

Сравнение физических характеристик некоторых производных бензола, вычисленных авторами, с данными опытов (1, 2)

Соединение	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$ при 760 мм		$t_{\text{кр}}, ^\circ\text{C}$		$p_{\text{кр}}, \text{атм.}$		$V_{\text{кр}}, \frac{\text{л}}{\text{моль}}$	
	расчет	опыт	расчет	опыт	расчет	опыт	расчет	опыт
Метилбензол	110,2	110,6	320,1	320,8	42	41,6	0,32	0,32
1-Метил-3-бутилбензол	208	—	384,6	—	—	—	—	—
Этилбензол	131	136,19	346,4	346,4	37,4	38,1	0,37	0,36
1, 2-Диметилбензол	144,9	144,41	359,0	359,0	36,5	36,9	0,38	0,38
1, 4-Диметилбензол	138,0	138,35	345,0	345,0	35,0	35,0	0,37	0,37
1, 2, 3, 4-Тетраметилбензол	207	205,1	422	—	~24	—	0,47	—
1, 2, 3, 5-Тетраметилбензол	198	198,15	~413	389	~22	—	0,46	—
1, 2, 4, 5-Тетраметилбензол	200	196,85	~408	402,5	~22	28,6	0,46	—
Пентаметилбензол	234	231,9	~445	418	—	—	—	—
1, 3-Диметил-5-этилбензол	182,1	183,65	~381	—	~22,1	—	0,46	—
1, 3-Диметил-4-этилбензол	188,3	188,45	~395	—	~24	—	0,47	—
1, 4-Диметил-2-этилбензол	187,4	186,45	~397	—	~24	—	0,47	—
1, 2-Диметил-3-пропилбензол	215	—	~437	—	~19	—	0,55	—
1, 3-Диметил-4-пропилбензол	210	—	~424	—	~18	—	0,54	—
1, 5-Диметил-2-бутилбензол	240	—	~441	—	—	—	—	—
1, 2, 4-Триметил-3-пропилбензол	240,4	—	~465	—	~13	—	0,59	—
1, 2, 3, 4-Тетраметил-5-этилбензол	452,6	—	~468	—	—	—	0,55	—
1, 2, 3, 5-Тетраметил-4-пропилбензол	267	—	~482	—	—	—	0,62	—
1, 3, 5-Триэтил-4-бутилбензол	310	—	~472	—	—	—	—	—

При написании предлагаемых формул методом авторов (⁶) за исходные были приняты данные из (¹).

В табл. 1 и 2 для ряда производных бензола сравниваются значения некоторых свойств, оцененных нами по написанным выше формулам, с данными других источников (^{1,2}). Как видно из таблиц, результаты авторов в общем неплохо соответствуют данным из (^{1,2}).

Вычисленные по формулам (1) — (8) значения свойств являются, безусловно, сугубо приближенными, оценочными. По мере увеличения числа заместителей точность формул уменьшается, в среднем она колеблется от 1 до 4%.

Формулы пригодны лишь для оценки свойств производных бензола, содержащих не более четырех заместителей.

Ленинградский военно-механический
институт

Поступило
4 IX 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ F. D. Rossini, K. S. Pitzer et al., Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds, Pittsburgh, Pennsylvania, 1953. ² Р. Д. Оболенцев, Физические константы углеводородов жидких топлив масел, М.—Л., 1953. ³ И. Н. Годнев, Вычисление термодинамических функций по молекулярным данным, М.—Л., 1956. ⁴ П. Г. Маслов, Усп. хим., 25, 1069 (1956). ⁵ А. А. Введенский, Термодинамические расчеты процессов топливной промышленности, Л., 1949. ⁶ Ю. П. Маслов, П. Г. Маслов, ЖФХ, 32, 1715 (1958). ⁷ Ю. П. Маслов, П. Г. Маслов, Оптика и спектроскопия, 3, 38 (1957). ⁸ П. Г. Маслов, ЖФХ, 29, 62 (1955). ⁹ П. Г. Маслов, Оптика и спектроскопия, 7, 355 (1959).

И. Т. ЖУРАВЛЕВА, Л. Н. РЕПИНА и В. В. ХОМЕНТОВСКИЙ
**НЕПРЕРЫВНЫЙ КАРБОНАТНЫЙ РАЗРЕЗ ЛЕНСКОГО ЯРУСА
НИЖНЕГО КЕМБРИЯ АЛТАЕ-САЯНСКОЙ ГОРНОЙ СТРАНЫ
И ЕГО ПАЛЕОНТОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА**

(Представлено академиком Н. С. Шатским 23 I 1960)

Если для Сибирской платформы создание биостратиграфической шкалы нижнего кембрия было в основном завершено к 1956 г. (^{7,9,13-15}), то по вопросу о расчленении геосинклинального нижнего кембрия юга Сибири до последнего времени существуют глубокие разногласия ((^{1,2,5,8,11}) и др.).

Расхождение геологов и палеонтологов во мнениях касается не только объема отдельных стратиграфических подразделений и их названий, но и последовательности горизонтов в разрезе. Так, А. Г. Вологдин, А. П. Щеглов и А. Г. Сивов (^{1,12}) настаивают на более молодом возрасте санаштыкгольского горизонта по сравнению с обручевским; П. С. Краснопеева, Н. В. Покровская и авторы статьи (^{3,4,6,8}) утверждают, что санаштыкгольский горизонт подстилает обручевский. Существуют и другие, более частные расхождения.

Основной причиной затянувшихся на годы споров является сложное строение нижнего кембрия Алтае-Саянской области — крупные мощности, плохая обнаженность, резкие фациальные переходы и, главное, отсутствие до последнего времени сведений о непрерывном фаунистически охарактеризованном разрезе.

Указания на более или менее полные разрезы нижнего кембрия Алтае-Саянской области в литературе есть (^{2-4, 10, 11}), но всем известным до сих пор местонахождениям стратотипов присущи крупные недостатки: выборочная палеонтологическая характеристика, различный литологический характер свит в разрезе, спорное взаимоотношение с подстилающими и перекрывающими толщами и т. д. Это давало повод один и тот же разрез трактовать по-разному и не приводило исследователей к единому мнению.

Предложенная авторами (²) схема биостратиграфического расчленения нижнего кембрия также страдала этими недостатками: взаимоотношение двух первых снизу горизонтов — камешковского и базаихского — устанавливалось в Восточном Саяне, остальных — санаштыкгольского, солонцовского и обручевского — в Кузнецком Алатау. Известняки в стратотипическом разрезе, предложенном авторами в районе г. Мартюхиной (Сухие Солонцы (¹²)), сменялись туфоконгломератами и т. д. Схема П. С. Краснопеевой (⁸), наиболее сходная с нашей и построенная в основном на алтайском материале, уязвима с этой точки зрения еще более (построена на трех-четырех разрезах).

Летом 1958 г. при работах в 7,5 км к востоку от г. Мартюхиной авторами был изучен непрерывный карбонатный разрез нижнего кембрия (мощностью около 3 км), достаточно полно палеонтологически охарактеризованный. Органические остатки были собраны из всех горизонтов ленского яруса (кроме камешковского) и в течение осени — зимы 1958 г. подвергались определению.

Ниже приводится описание разреза (снизу вверх).

Енисейская свита. Мраморы и мраморизованные известняки — массивные, полосчатые, комковатые, местами с кремневыми про-
слоями; светло-кремовые, розоватые пятнистые, темно-серые и черные (по-
следние с запахом H_2S). Мощность 1200—1500 м. Органические остатки
отсутствуют. Азимут падения 270—300°, угол падения 10—15°.

Большеербинская свита*. Светло-серые массивные пят-
нистые известняки, местами окремненные; в верхней части окраска из-
меняется до темно-серой, коричневатой. Мощностью 1200 м. Органические
остатки обильные. Встречены во множестве водоросли, археоциаты, три-
лобиты и реже брахиоподы. По смене палеонтологических комплексов ли-
тологически однородная толща известняков расчленяется на четыре пачки,
соответствующие следующим горизонтам ленского яруса (?):

А. Базаихский горизонт Мощность 800—900 м
Археоциаты: *Archaeolynthus tubexternus* (Vologd.), *Archaeolynthus* sp.,
Ajacyathus khemtschikensis (Vologd.), *Ajacyathus* sp., *Coscinyathus*
sp. n. I, *Nochorocyathus mariinskii* Zhur., *Nochorocyathus* sp., *Tumulo-*
cyathus sp. n., *Syringocyathus* (?) sp., *Szeczyathus cylindricus* Vologd., *Pro-*
topharetra sp., *Uralocyathus* sp. Трилобиты: *Resimopsis* sp., *Protypus* sp.,
Paraeria sp., *Bonnia* sp. Кишечнополостные (?): *Bija sibirica* Vologd.
Водоросли: *Epiphyton* sp., *Renalcis* sp.

Б. Санахтыкгольский горизонт Мощность 200—250 м
Археоциаты: *Ajacyathus* sp., *Coscinyathus* sp., *Clathricoscinus vassilievi*
(Vologd.), *Clathricoscinus infirmus* (Vologd.), *Clathricoscinus* sp.,
Loculicyathus membranivestites Vologd., *Szeczyathus cylindricus* Vologd.,
Bačatocyathus sp. n., *Tercyathus* sp., *Alatacyathus* sp., *Uralocyathus* sp.,
Archaeofungia neodissepimentalis (Vologd.), *Archaeolynthus tubexternus*
(Vologd.), *Tumulocyathus* sp., *Leptosocyathus* sp., *Dictyocyathus* sp. Трило-
биты: *Erbiopsis* sp., *Erbiopsidella* sp., *Erbina* sp., *Poliellina* sp., *Poliell-*
aspis sp., *Redlichina* sp., *Schivelicus* sp., *Laticephalus* sp., *Bonnia* sp., и др.
Брахиоподы, гиолиты. Водоросли: *Epiphyton* sp., *Renalcis* sp.

В. Солонцовский горизонт Мощность 140—160 м
Археоциаты: *Claruscyathus billingsi* (Vologd.), *solidus* (Vologd.),
Archaeocyathus yavorskii (Vologd.), *Archaeocyathus* sp., *Coscinyathus* sp.
n. II, *Archaeolynthus* sp. n., *Clathricoscinus* sp., *Erbocyathidae* sp. Трило-
биты: *Onchocephalina* sp., *Solontzella* sp., *Laminurus* sp. и др. Брахиоподы.
Водоросли: *Epiphyton* sp., *Renalcis* sp.

Г. Обручевский горизонт Мощность 60—100 м
Известняк из светло-серого становится темно-серым, коричневатым. Трило-
биты: *Kooteniella* sp., *Erbia granulosa* Lerm., *Chondragraulos* sp., *Edelstein-*
aspis sp. Брахиоподы.

Отложения енисейской свиты сменяются большеербинской свитой на-
столько постепенно, что мы имеем основание говорить о согласном залега-
нии их по отношению друг к другу, несмотря на закрытую, необнаженную
полосу шириной 150—180 м. Точно такие же взаимоотношения между ени-
сейской свитой и вышележащими существуют и в большинстве других рай-
онов.

Фаунистически охарактеризованные горизонты прослеживаются от описы-
ваемого разреза к востоку на незначительное расстояние (кембрий скрывает-
ся под девоном), а к западу — на 8—10 км, в районе г. Мартюхиной
(падь Сухие Солонцы) и далее к западу.

Наиболее выдержанными фациально являются базаихский и санахтык-
гольский горизонты, выраженные и к западу в тех же карбонатных фациях
и в тех же примерно мощностях. Фаунистические комплексы в этих гори-
зонтах к западу становятся более разнообразными и еще более отчетливы-
ми. Так, в базаихском горизонте в 2 км к западу от описываемого разреза
встречены *Tabulacyathus* sp., *Mundocephalina* sp., *Sibiriaspis* sp. и др., в

* Название принято по Ярошевичу (16); прежнее название — кутенбулукская свита.

санаштыкгольском горизонте в районе Сухих Солонцов — *Syringocyathus aspectabilis* Vologd., *Alataucyathus jaroshevitchi* Zhur., *Sajanocyathus ussovi* Vologd. и многие другие формы археоциат. Карбонатная пачка с окаменелостями солонцовского и обручевского горизонтов в 3—4 км к западу фациально замещается толщей вулканогенно-обломочных пород (туфо-конгломераты и туфо-песчаники с линзами известняков) гораздо большей мощности (несколько сот метров). Среди археоциат солонцовского горизонта, помимо общих с упомянутыми выше, здесь встречены редкие *Erbocyathus heterovallum* (Vologd.). Трилобиты представлены *Onchocephalina arguta* Rep., *Onchocephalus supremus* Rep., *Proerbia torgaschinnica* Rep., *Solontzella modesta* Rep., *Laminurus inornata* Rep., *Kootenia* sp.

Обручевский горизонт разреза Сухих Солонцов очень богат археоциатами — *Erbocyathus heterovallum* (Vologd.), *Archaeocyathus jerbiensis*, *Ethmophyllum ratum* Vologd. Трилобиты представлены теми же формами, что и в описываемом разрезе.

Туфо-конгломераты нижнего кембрия в районе Сухих Солонцов сменяются темно-серыми известняками с фауной трилобитов среднего кембрия: *Olenoides convexus* Lerm., *Olenoides* sp., *Chondragraulos minussensis* Lerm., *Prohedinnella* sp., *Amgaspis medius* N. Tchern., *Granularia obrutchevi* Polet., *Kooteniella* sp., *Koptura* sp., *Chondranomocare irbinica* Rep., *Erbia granulosa* Lerm., *Corynexochus* sp. и др.

Принимая верхнюю часть енисейской свиты в описываемом разрезе за алданский ярус, большеербинскую свиту мы полностью на основании палеонтологических данных относим к ленскому ярусу нижнего кембрия.

Фаунистически не охарактеризованный алданский ярус не поддается расчленению на горизонты. В пределах ленского яруса выделены четыре горизонта: базайхский, санаштыкгольский, солонцовский и обручевский — палеонтологическое обоснование которым авторы давали ранее (2). Только один горизонт ленского яруса — камешковский — не может быть выделен в описываемом разрезе из-за отсутствия палеонтологической характеристики.

Широкое распространение выделенных горизонтов в пределах Алтае-Саянской складчатой области было ранее обосновано авторами (2-4).

Геологический институт
Академии наук СССР

Поступило
21 I 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Г. Вологдин, ДАН, 111, № 1 (1956). ² И. Т. Журавлева, Л. Н. Репина, В. В. Хоментовский, Бюлл. МОИП, отд. геол., № 2 (1959). ³ И. Т. Журавлева, Л. Н. Репина, В. В. Хоментовский, ДАН, 123, № 6 (1958). ⁴ И. Т. Журавлева, Л. Н. Репина, В. В. Хоментовский, ДАН, 128, № 5 (1959). ⁵ И. Т. Журавлева, Л. Н. Репина, ДАН, 129, № 1 (1959). ⁶ Н. С. Зайцев, Н. В. Покровская, Изв. АН СССР, сер. геол., № 6 (1950). ⁷ К. К. Зеленов, И. Т. Журавлева, К. Б. Корде, ДАН, 102, № 2 (1955). ⁸ П. С. Краснопеева, Матер. Зап.-Сиб. геол. упр., № 61 (1958). ⁹ Н. В. Покровская, Вopr. геол. Азии, 1, 1954. ¹⁰ Н. В. Покровская, Тр. Геол. инст., в. 27 (1959). ¹¹ Л. Н. Репина, ДАН, 110, № 2 (1956). ¹² А. Г. Сивов, В. Д. Томашпольская, Матер. Зап.-Сиб. геол. упр., № 61 (1958). ¹³ Н. П. Суворова, Вopr. геол. Азии, 1 (1954). ¹⁴ Унифицированные схемы палеозоя, Сборн. ВСЕГЕИ, Л., 1959. ¹⁵ Н. Е. Чернышева, Сов. геол., № 55 (1957). ¹⁶ В. М. Ярошевич, ДАН, 121, № 2 (1958).

Н. Г. УСТИНОВ

СТРОЕНИЕ И УСЛОВИЯ НАКОПЛЕНИЯ ПРОДУКТИВНЫХ
ТЕРРИГЕННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ГОРИЗОНТА Д-I
ТУЙМАЗИНСКОГО НЕФТЯНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

(Представлено академиком Д. В. Наливкиным 22 I 1960)

При изучении детального строения продуктивных терригенных отложений девона Туймазинского нефтяного месторождения с целью получения полной литологической характеристики разреза (при условии общеизвестной спорадичности отбора керн) нами был использован комплекс промыслово-геофизических данных скважин, состоящий из диаграмм сопротивлений (КС) малых зондов (преимущественно зонда $M_{0,4}$, $A_{0,1}$, В), диаграмм ПС, кавернограмм и в некоторых случаях диаграмм радиоактивного каротаж (ГК и НГК).

Анализ разреза на основе комплекса промыслово-геофизических кривых и особенно использования кривых сопротивлений малых зондов сразу же дал неожиданные и интересные результаты. В интервалах разреза, ранее принимаемых за однородные, были выделены прослои и установлена последовательность их залегания в целом для площади. Так, небольшой мощности прослой породы, именуемый «черным известняком», до начала наших работ не имел конкретной привязки. Обычно положение его указывалось внутри пласта аргиллита, так называемых «пород раздела» (между горизонтами Д_I и Д_{II}). При расчленении разреза по электрокаротажным диаграммам малых зондов место «черного известняка» определялось не внутри, а под пластом аргиллита.

Значительно отличающиеся от сложившихся представлений данные были получены в части строения и природы основного эксплуатационного объекта месторождения — горизонта Д_{II} (верхнепашийские слои по унифицированной схеме 1951 г.).

Основные положения наших исследований в этом вопросе сводятся к следующему.

В рассматриваемом интервале разреза устанавливаются пять песчано-алевролитовых пластов, разделенных аргиллитовыми и алевролитоглинисто-алевролитовыми прослоями (рис. 1). Коллектора этих пластов — песчаники и крупнозернистые алевролиты — имеют рукавообразную форму распространения. Направление рукавов близко к меридиональному, примерно вкрест простирания длинной оси складки.

С точки зрения систематизации коллекторов, нами предлагается индексация, принятая для Ромашкинского месторождения, т. е. песчаники первого (сверху вниз) песчано-алевролитового пласта именовать песчаниками а, второго — б (они же для Туймазов — пласт Д-0), третьего — в, четвертого — г, пятого — д (в том числе и песчаники, выполняющие размывы в «породах раздела»).

Рукавообразный характер распространения коллекторов относится ко всем пяти интервалам. Интервал залегания песчаников г, обычно принимаемый за пласт песчаника площадного распространения, в действительности представляет чередование полос (рукавов) почти однородного песчаника с полосами алевролитоглинисто-алевролитовых пород, где коллектор или

полностью замещается плотными породами, или сохраняется в виде пропластков (от одного до нескольких) незначительной мощности (рис. 2).

Не представляют бессистемно разбросанных по площади линз и клиньев и песчаники *а* и *б*. Рукава этих коллекторов, четко прослеживаясь через всю площадь, в боковом направлении также не выклиниваются и не врезаются во вмещающие породы, а замещаются ими (рис. 2).

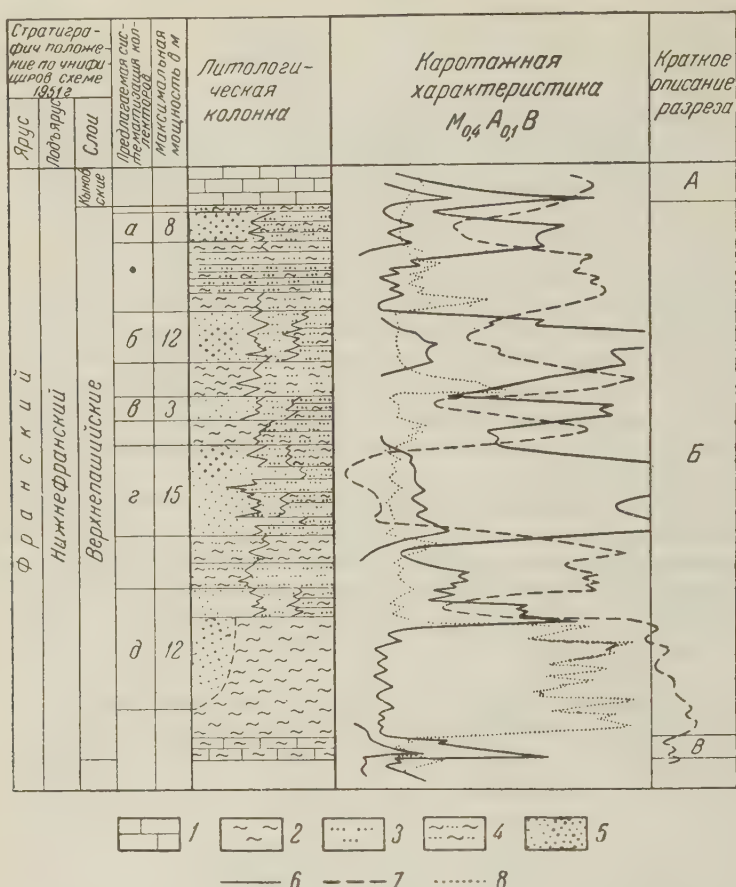


Рис. 1. Сводный геологический разрез горизонта D_1 Туймазинского нефтяного месторождения. 1 — известняк, 2 — глинистый алевролит, 3 — аргиллит, 4 — песчаник (в том числе крупнозернистые отсортированные алевролиты — коллекторы), 5 — алевролит, 6 — КС, 7 — ПС, 8 — кавернограмма

В общем случае в положении рукавов в разрезе наблюдается определенная унаследованность во времени, которая проявляется в слиянии в ряде мест площади нескольких рукавов (иногда всех пяти интервалов) с образованием четковидных участков песчаников повышенной мощности. Чаше всего такие «четки» приурочены к местам развития размывов в пласте аргиллита «пород раздела», залегающего в основании разреза горизонта D_1 . Эти размывы, имеющие особенно ярковыраженный рукавообразный характер (рис. 3Б), выполнены крупнозернистыми, хорошо проницаемыми песчаниками, которые, как правило, сливаются с залегающими выше песчаниками нижнего песчано-алевритового пласта.

«Четки» повышенной мощности песчаников обычно отражаются и в залегании перекрывающего горизонта D_1 «верхнего известняка», в виде образования микроструктурных поднятий (рис. 2).

Из анализа строения коллекторов прекрасно видно, что отложение их

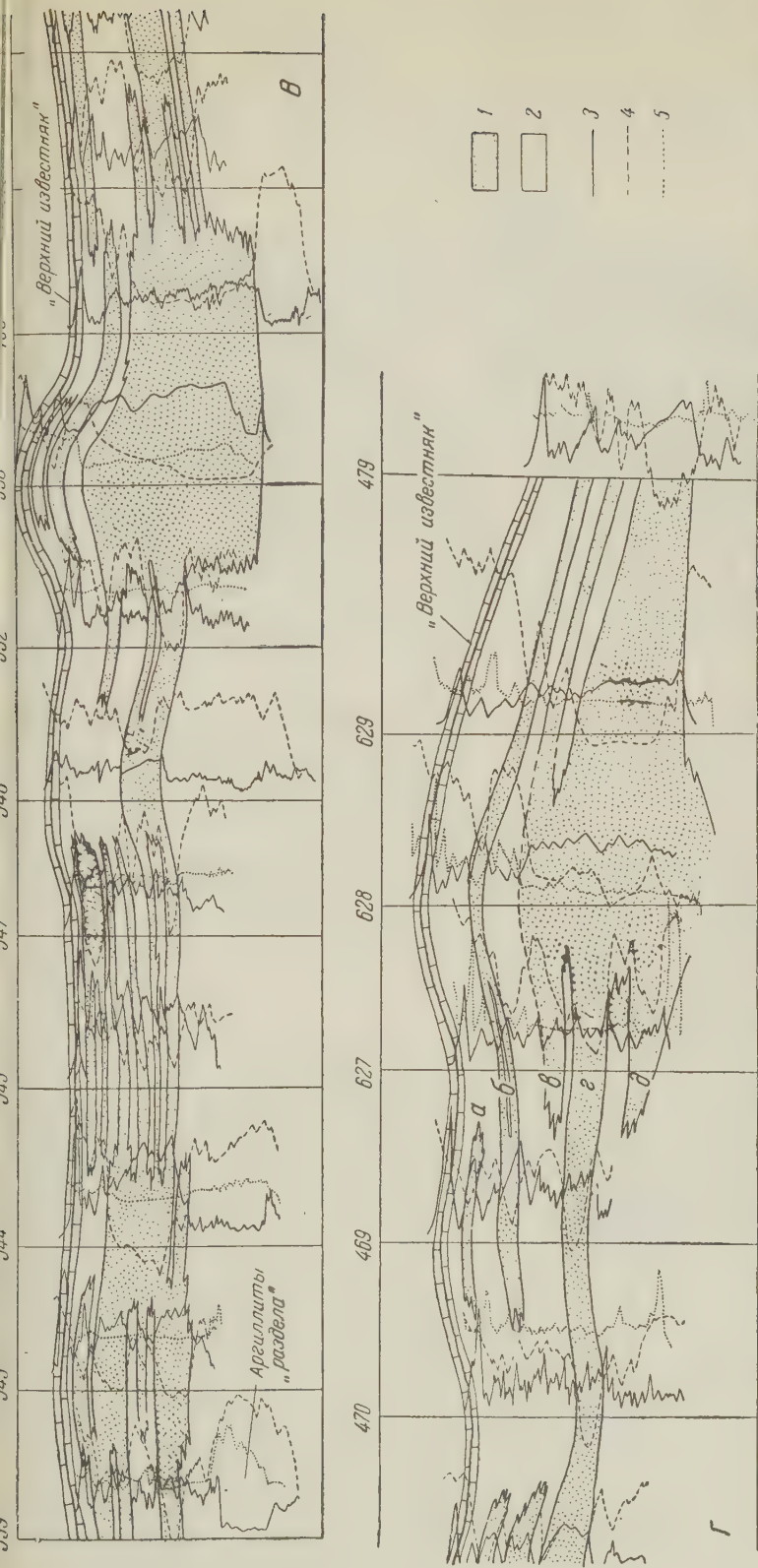


Рис. 2. Геологические профильные разрезы горизонта Д, центральной части северо-западного крыла и юго-западной переклинали Туymазинской площади. А — «Верхний известняк». Б — Переслаивание аргиллитов, алевролитов и песчаников. Песчаники часто косослоистые, в основном кварцевые с редкими зернами полевых шпатов (плагноклаза и микроклина) и акцессорных минералов (турмалина, циркона, рутила и некоторых других). Цемент контактовый, преимущественно глинистый, иногда известковистый, сидеритовый, пиритовый, лимонитовый. Преобладающий размер зерен менее 0,25 мм. Алевролиты серые и темно-серые (водоносные), темно-бурые и коричневые (нефтеносные), слоистые, кварцевые, залегающие в виде самостоятельных прослоев — часто сильно глинистые с включением обуглившихся растительных остатков, пирита и радиальнолучистыми образованиями сидерита. Преобладающий размер зерен 0,05—0,07 мм. Аргиллиты темно-серые тонкослоистые с мелкими растительными остатками, оолитами пирита и глинистого сидерита. Местами в нижней части разреза встречаются конгломераты из глинисто-сидеритовой, иногда пиритовой и кальцитово-галечки и песчано-алевролитового цемента. В — «Черный известняк». 1 — песчаники, 2 — породы — не коллекторы, 3 — КС, 4 — ПС, 5 — кавернограмма

происходило в условиях каких-то устойчивых (по расположению) во времени потоков. Пять ритмов усиления или ослабления деятельности потоков определили пять интервалов залегания коллекторов в разрезе.

Как в морфологии распространения осадков (рис. 3), так и в присущих этим осадкам литолого-петрографических особенностях (см. рис. 1) имеется поразительное сходство с осадками дельт современных рек ⁽²⁾.

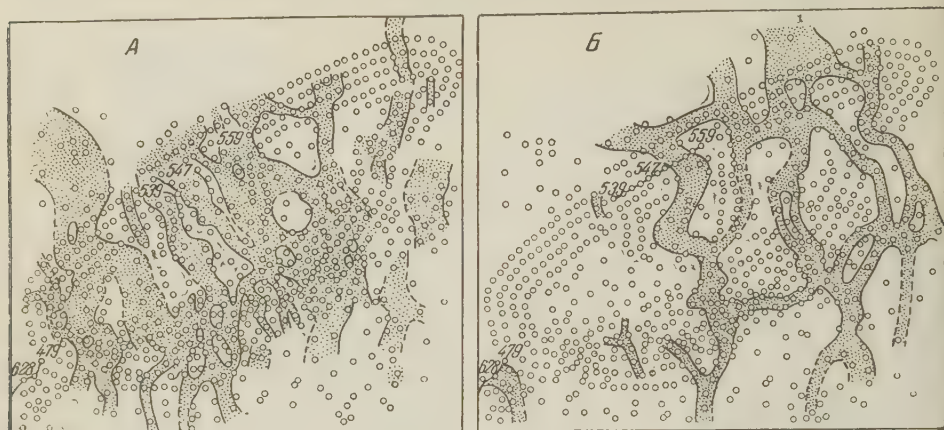


Рис. 3. Карты песчаников *а* (А) и размылов «раздела» (Б) центральной части северо-западного крыла и юго-западной переклинали Туймазинской площади. Объяснение в тексте

С дельтовыми опресненными условиями накопления описываемых осадков вполне согласуются и такие их особенности, как сидеритизация. Сидерит, по Н. М. Страхову ⁽⁴⁾, является основным и характерным для осадков пресных водоемов минералом, образующим частью цемент песчаников, алевролитов и глин, частью же разнообразные сидеритовые конкреции, т. е. создающим все те особенности, которые свойственны осадкам горизонта Д₁ не только Туймазинского, но и других нефтяных месторождений Западной Башкирии и Восточной Татарии ⁽³⁾.

Волго-Уральский филиал
Всесоюзного научно-исследовательского
института геофизических методов разведки
г. Октябрьский

Поступило
19 I 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. П. Анпилов, Геол. нефти и газа, № 2 (1959). ² Д. В. Наливкин, Учение о фациях, ч. 2, Изд. АН СССР, 1956. ³ А. Н. Петровская, Т. П. Варфоломеева, Сборн. Вопросы геологии нефтяных и газовых месторождений, Тр. Всесоюз. нефтегаз. научно-иссл. инст., в. 11, 1957, стр. 26. ⁴ Л. В. Пустовалов, Петрография осадочных пород, ч. 2, М., 1940. ⁵ Н. М. Страхов, Сборн. Методы изучения осадочных пород, 2, М., 1957.

Е. Ф. СТАНКЕВИЧ

О ФОРМИРОВАНИИ СОЛЕВОГО СОСТАВА ВОДЫ, ЗАКАЧИВАЕМОЙ В НЕФТЕНОСНЫЕ ПЛАСТЫ

(Представлено академиком Н. М. Страховым 11 IX 1959)

Условия формирования солевого состава закачиваемой в нефтеносные пласты пресной воды на нефтяных месторождениях «Второго Баку» при законтурном и внутриконтурном заводнении различны. При законтурном заводнении (Бавлинское, Туймазинское, Шкаповское, Покровское и другие месторождения) в глубоко залегающие нефтеносные пласты закачиваются большие объемы пресной воды гидрокарбонатно-кальциевого состава (^{8,9}), часто с относительно большим содержанием сульфатов. Смесь этой воды с пластовой водой по соотношению основных компонентов сохраняет тип минерализованной рассольной воды, но имеет пониженную минерализацию. При этом, как видно из табл. 1, в которой приведены данные по химиче-

Таблица 1

№ сква- жины	Удельный вес	мг-экв на 100 г						% -эквиваленты					
		Cl'	HCO ₃ '	SO ₄ "	Ca..	Mg..	Na ⁺ + K ⁺	Cl'	HCO ₃ '	SO ₄ "	Ca..	Mg..	Na~K
395	1,1100	259,27	—	—	78,81	21,37	159,09	50	—	—	15,2	4,1	30,7
395	1,0905	205,80	0,11	0,28	60,96	18,77	126,76	49,90	0,03	0,07	14,8	4,8	30,7
395	1,1017	221,93	нет	0,24	81,22	20,86	120,09	49,95	Нет	0,05	18,3	4,7	27,0
530	1,1231	265,87	0,16	0,21	82,78	21,27	161,59	49,93	0,03	0,04	15,6	4,7	30,4
394	1,1091	241,73	Сл.	0,44	77,52	32,71	131,94	49,91	Сл.	0,09	16,0	6,8	27,2
371	1,0956	203,80	0,03	0,24	62,05	19,67	122,35	49,94	0,01	0,05	15,2	4,8	30,0
Средний состав пласто- вой воды	1,16—1,195	—	—	—	—	—	—	49,977	0,003	0,02	13,46	4,15	32,39

скому составу смешанной воды, полученной из обводненных эксплуатационных скважин на Бавлинском месторождении нефти *, соотношение анионов и катионов примерно такое же, как и в пластовой неразбавленной воде (средние по 51 анализу). Отмечается лишь относительно уменьшение содержания натрия. Учитывая, что в закачиваемой пресной воде содержание сульфатных ионов обычно составляет 3—4 мг-экв/л, а гидрокарбонатных 1—3 мг-экв/л, нетрудно подсчитать, что в нефтеносном пласте происходит незначительное растворение сульфатов (или их образование за счет окисления пирита, присутствующего в нефтеносных породах). Также, видимо, почти не идет выпадение карбонатов. Поэтому можно думать, что заметного изменения пористости и проницаемости при этом не происходит.

На других нефтяных месторождениях «Второго Баку» (⁴), особенно на тех, эксплуатация которых была начата раньше, пресная вода, закачиваемая в пласт, разбавила первоначальную пластовую воду в значительно большей степени, чем в Бавлах.

На изменение солевого состава закаченной воды влияют химические реакции между пластовой и пресной водой, взаимодействие воды с вмещающими породами (растворение минералов, адсорбция, обмен изоморфными

* Анализы химической лаборатории Нефтепромыслового управления «Бавлынефть».

элементами и т. д.), обменные реакции, биохимические процессы. Все это происходит на фоне меняющихся температурных условий, давления, газового состава, окислительно-восстановительного потенциала, pH.

Ведущим процессом в первое время является смешивание закаченной и пластовой воды. В связи с тем, что тип пластовой воды при смешивании ее с закаченной сохраняется, процессы обмена основаниями вряд ли могут играть значительную роль в формировании солевого состава смешанных вод. Растворяющее действие разбавленной воды также невелико, поскольку все легкорастворимые соли в коллекторах давно выщелочены. Так как вследствие большой минерализации подземных вод активность микроорганизмов в них сильно замедляется, а часто практически полностью замирает, роль биохимического фактора в формировании солевого состава, по крайней мере, в первое время заводнения, становится ничтожной. Совершенно не изучен еще вопрос о влиянии резких изменений условий существования воды, попавшей из окислительной обстановки на поверхности в восстановительную в нефтеносных или водоносных пластах, залегающих чаще всего на значительной глубине.

При внутриконтурном заводнении, которое широко применяется в Татарии на Ромашкинском месторождении нефти, закачиваемая вода, попадая в нефтеносные пласты, соприкасается и вытесняет не пластовую воду, а непосредственно нефть. Смешивание ее с пластовой водой наблюдается очень редко: или при встрече небольших котлов пластовой воды в западинах подошвы нефтеносного пласта (¹⁰), или обычно при перетоках воды в соседние или из соседних (в Татарии обычно из пласта Д_{II}) водоносных горизонтов по стволам плохо зацементированных скважин (⁵). В последнем случае, как правило, проникновение нижних вод наблюдается в зоне усиленной добычи нефти при резком падении пластового давления у эксплуатационных скважин. Само смешивание пластовой воды с закаченной происходит не в пласте, а в стволе самой скважины. Основной причиной осолонения закаченной пресной воды является остаточная вода. Об этом свиде-

Таблица 2

№ скважины	Удельн. вес	мг-экв на 100 г						% эквиваленты					
		Cl'	HCO ₃ '	SO ₄ "	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	Na ⁺ +K ⁺	Cl'	HCO ₃ '	SO ₄ "	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	Na ⁺ +K ⁺
1087	1,0200	52,82	0,27	0,21	14,12	3,95	35,23	49,5	0,3	0,2	13,2	3,7	33,1
	1,0288	70,35	0,21	0,29	34,50	10,63	25,72	49,7	0,2	0,1	24,4	7,5	18,1
	1,0256	63,28	0,19	0,46	17,46	5,29	41,18	49,4	0,2	0,4	13,7	4,1	32,2
	1,0260	67,09	0,30	0,50	40,92	7,18	19,79	49,4	0,2	0,4	30,1	5,3	14,6
	1,0262	71,87	0,19	0,42	27,77	3,94	40,77	49,6	0,1	0,3	19,1	2,7	28,2
	1,0229	54,32	0,28	0,57	45,93	6,49	2,75	49,2	0,3	0,5	41,6	5,9	2,5
2094	1,0340	85,60	0,13	0,10	41,58	14,24	30,01	49,8	0,1	0,1	24,2	8,3	17,5
	1,0977	216,89	0,08	0,29	58,61	14,29	144,36	49,97	0,02	0,05	13,5	3,3	33,4
	1,0474	106,07	0,07	0,10	39,16	8,35	58,73	49,91	0,04	0,05	18,4	3,9	27,7
2112	0,0300	86,22	0,08	0,47	20,57	6,39	59,71	49,68	0,05	0,27	11,9	3,7	34,4
	1,0120	31,07	0,14	0,49	6,22	2,73	22,75	49,0	0,2	0,8	9,8	4,3	35,9
903	1,0503	121,20	0,25	0,04	33,79	8,68	79,02	49,88	0,1	0,02	13,9	3,6	32,5
906	1,0125	31,55	0,05	0,37	8,29	2,10	21,62	49,7	0,1	0,6	12,9	3,3	33,8
2017	1,0758	178,65	0,14	0,39	47,79	18,36	113,03	49,85	0,05	0,1	13,3	3,1	31,6
2020	1,1586	351,15	0,08	0,41	86,29	27,52	237,53	49,95	0,02	0,03	12,3	3,9	33,8
2059	1,0265	65,65	0,16	0,28	18,51	2,10	45,48	49,7	0,1	0,2	14,0	1,6	34,4
	1,0271	61,72	0,12	0,28	17,30	4,56	40,26	49,7	0,1	0,2	13,9	3,7	32,2
456	1,0165	34,10	0,30	0,13	10,12	3,20	21,21	49,4	0,4	0,2	14,7	4,4	30,9
1089	1,032	90,87	0,13	0,46	25,15	5,04	61,27	49,6	0,1	0,3	18,7	3,7	27,6
2063	1,0035	8,33	0,21	0,23	3,98	2,04	2,75	47,5	1,2	1,3	22,7	11,6	15,7

тельствуя многочисленные воды из скважин разрезающих рядов Ромашкинского месторождения нефти, в которых появилась закачиваемая вода сначала в небольшом, а затем и в значительном количестве. Некоторые из анализов этой воды * представлены в табл. 2. Из последней видно, что осо-

* Данные научно-исследовательской лаборатории Нефтепромыслового управления «Бугульманефть» и химической лаборатории Татарского нефтяного научно-исследовательского института.

осолоненная вода по своему составу большей частью отвечает составу пластовой воды. Это говорит о том, что запасы остаточной воды в нефтеносных коллекторах огромны. Чем выше минерализация осолоненной воды, тем она ближе по солевому составу к пластовой воде. Это, видимо, может также служить косвенным доказательством того, что солевой состав и минерализация остаточной воды соответствуют солевому составу пластовой воды. В наиболее опресненных пробах содержание сульфатов и карбонатов резко повышается, достигая значений, свойственных закачиваемой воде (скважина № 2063). Обращает на себя внимание, что содержание кальция в ряде проб необычайно высоко (скважины №№ 1087 и 2094), а содержание натрия резко падает. Причины этого неясны. Сопоставляя содержание сульфатов в пластовой воде (среднее 0,03 мг-экв на 100 г) с их содержанием в закачиваемой (обычно 0,2—0,4 мг-экв на 100 г) и учитывая соотношения между объемом пресной и пластовой воды по минерализации смешанной воды, можно сделать вывод, что содержание сульфатных ионов выше, чем получается по расчету. Возможно, что увеличение содержания сульфатов

идет за счет окисления сернистого железа, присутствующего в продуктивных пластах Ромашкинского месторождения, так как в нефтеносных породах сульфатов, которые могли бы быть растворены, не имеется.

О том, что остаточная вода может долгое время оказывать осолоняющее действие на закачиваемую пластовую воду, говорит то, что в нагнетательных скважинах, уже давно освоенных под закачку, при переводе их на самоизлив через 2—4 часа начинают изливаться уже осолоненные воды.

Одним из факторов формирования солевого состава закачиваемой воды в случае внутриконтурного заводнения является микробиологический. В 1957 г. И. Ф. Глумовым⁽³⁾ в воде нагнетательных скважин при обратной промывке обнаружен сероводород. Как показали дальнейшие исследования, причиной появления сероводорода являлась деятельность сульфатвосстанавливающих бактерий. За несколько суток в изливающейся воде увеличивалось содержание сероводорода (до 11—13 мг/л) при уменьшении содержания сульфатов и увеличении карбонатов⁽³⁾. Таким образом здесь протекал тот же процесс, что и описанный в свое время⁽⁷⁾ для скважин Грозненского района, но только с гораздо большей скоростью.

Микробиологические исследования* показали, что вода из нагнетательных и из эксплуатирующихся, но обводненных закачиваемой водой скважин содержит более обильную и разнообразную микрофлору, чем пластовая вода и обводненная нефть. В ней кроме сульфатвосстанавливающих бактерий были обнаружены в большом количестве денитрифицирующие и водородокисляющие бактерии и серобактерии (особенно много в скважине № 903). Кроме того, в смешанных водах встречены железобактерии; кремневые и тионовокислые бактерии; бактерии, разлагающие мочевины, клетчатку; бактерии, развивающиеся на безазотистых средах; из углеводородных бактерий констатированы использующие метан, пропан, парафин, нафталин, фенантрен, толуол, ксилол, керосин. Сравнивая количество и распространенность бактерий в смешанной воде с бактериальным населением пластовой и подающейся для закачки воды, можно видеть их большую близость между собой. Об увеличении бактериального населения нефтеносных пластов при эксплуатации месторождений имелись указания в литературе⁽¹¹⁾.

Несомненно, что направление и возможные последствия микробиологических процессов могут быть различны для разных участков и требуют тщательного и всестороннего изучения.

Таблица 3

№ скв.	Удельн. вес.	pH	№ скв.	Удельн. вес.	pH
2050	1,0782	5,7	452	1,0036	6,2
	1,0487	6,0	1079	1,0372	5,3
	1,0473	5,9	1080	1,0168	5,7
2021	1,0063	6,4		1,0134	5,2
445	1,1134	3,8	1087	1,0271	6,5

* Определения Р. А. Саймановой.¹

Следует отметить, что рН закачиваемой воды, щелочная или нейтральная вначале, сильно сдвигается в кислую сторону (см. табл. 3) *. При этом наблюдается, хотя и не очень четко, что снижение рН тем больше, чем выше минерализация воды. Причина этого, видимо, та же, что и у пластовых вод из девона Урало-Поволжья.

Продвигаясь по пласту, закачиваемая вода соприкасается с вытесняемой ею или остаточной нефтью. При этом происходит не только обмен растворенными газами, но и некоторыми компонентами солевого состава, как например, ванадием, никелем; часть ионов адсорбируется нефтью (Ba^{++} , SO_4^{--}), а часть нефти растворяется в воде (6). В то же время обменные реакции в процессе заводнения нефтеносных пластов вряд ли могут сильно влиять на течение этих процессов, так как тип воды, по сравнению с остаточной, не меняется. Однако этот вопрос нуждается в серьезной доработке.

Значение процесса взаимодействия воды с вмещающими породами по сравнению с влиянием остаточной воды на формирование солевого состава закаченных вод невелико. Однако на отдельных участках оно может проявляться, особенно после того как влияние остаточной воды сильно сократится.

Т. М. Золоевым недавно был поднят вопрос о низкой нефтewымывающей способности пресной воды, закачиваемой в нефтеносные пласты в Туймазе, и о возможном снижении нефтепроницаемости и нефтеотдачи пород вследствие этого. В качестве одного из доводов он приводит случаи освоения эксплуатационных скважин при проходке их на пресной воде, так как «пресная вода, попадая в нефтяные песчаники, резко снижает проницаемость коллектора» (4).

Как представляется из нашего анализа, с этими положениями нельзя согласиться. При проходке скважин на пресной воде последняя проникает в проходимые коллекторы в призабойной зоне, имея неизменный солевой состав и свойства. Сразу же после попадания в нефтеносные пласты закачиваемая вода вступает во взаимодействие с вмещающими породами и остаточной водой, в ней начинает развиваться бактериальная жизнь, в результате чего ее солевой состав, свойства и нефтewымывающая способность резко меняются, особенно в зоне соприкосновения с нефтью. Вместе с тем быстрое развитие микроорганизмов, по-видимому, более благоприятно для разработки нефтяных залежей, так как может увеличивать нефтеотдачу (1, 2). Кроме того, нередко наблюдается относительное обогащение закаченной воды сульфатами, а иногда и карбонатами. Эти факты свидетельствуют об увеличении, а не уменьшении проницаемости за счет растворения. Во время взаимодействия закаченной воды с остаточной водой, вмещающими породами, нефтью, микроорганизмами непрерывно меняется (видимо растет) и нефтewымывающая способность воды.

Геологический институт
Казанского филиала Академии наук СССР

Поступило
2 IX 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 К. Б. Аширов, Сборн. Методы увеличения нефтеотдачи пластов, 1955.
2 Э. Бирштейнер, Нефтяная микробиология, 1957. 3 И. Ф. Глумов, Е. Ф. Станкевич, Татарская нефть, № 1—2 (1959). 4 Т. М. Золоев, Геол. нефти и газа, № 6 (1959). 5 М. М. Иванова, Татарская нефть, № 11 (1958). 6 Т. И. Казмина, Т. П. Макарова, Тр. ВНИГРИ, в. 131 (1959). 7 Н. Т. Линдтруп, ДАН, 57, № 9 (1947). 8 Б. Г. Логинов, Нефть, хоз., № 8 (1946). 9 А. З. Мушин, Нефть, хоз., № 5 (1951). 10 Д. И. Шапиро, Татарская нефть, № 6 (1957). 11 Л. Д. Штурм, Микробиология, 19, в. 1 (1950).

* Данные химической лаборатории Татарского нефтяного научно-исследовательского института.

С. М. ГРАЩЕНКО, Д. С. НИКОЛАЕВ, Л. Б. КОЛЯДИН,
Ю. В. КУЗНЕЦОВ и К. Ф. ЛАЗАРЕВ

КОНЦЕНТРАЦИЯ РАДИЯ В ВОДАХ ЧЕРНОГО МОРЯ

(Представлено академиком Н. М. Страховым 16 II 1950)

Первые попытки определения концентрации радия в морской воде были сделаны еще в 1906 г. ⁽¹⁾. Но эти данные, как было установлено позднее ⁽²⁾, сильно завышены.

Получить надежные сведения о содержании радия в морских водах долгое время не удавалось. Первые заслуживающие доверия результаты были получены почти одновременно двумя группами исследователей. Эванс, Кип и Моберг ⁽²⁾ в 1938 г. опубликовали данные по содержанию радия в водах Тихого и Атлантического океанов у побережья США. Полученные ими концентрации радия лежали в пределах от 0,0 до $3,3 \cdot 10^{-13}$ г Ra на 1 л. В то же время Фойн, Карлик, Петтерссон и Рона ⁽³⁾ проводили определения концентрации радия в водах Балтийского моря. Найденные ими величины содержания радия варьировали в пределах $0,3—2,9 \cdot 10^{-13}$ г/л. Позднее Рона и Урри ⁽⁴⁾ установили концентрацию радия в водах Северной Атлантики в пределах от $0,13$ до $0,46 \cdot 10^{-13}$ г/л.

Предварительные данные по содержанию радия в морских водах, полученные при исследовании на экспедиционном судне «Альбатрос» в течение рейса 1947—1948 гг., приведенные Г. Петтерссоном ⁽⁵⁾, имеют тот же порядок величины. Средняя концентрация радия для исследованных вод равна $0,78 \cdot 10^{-13}$ г/л.

По содержанию Ra в водах Черного моря в настоящее время в литературе данных не имеется. В связи с исследованиями по геохимии радиоэлементов в бассейне Черного моря нами выполнены определения концентраций радия в водах различных частей моря.

Ввиду весьма малых концентраций радия в морских водах для получения надежных результатов необходимо производить определения радия из больших объемов.

Применение малых объемов, порядка 1—2 л (как, например, в работе Эванса, Кипа и Моберга ⁽²⁾), резко понижает точность определения (до 25—100%) в результате ошибок, обусловленных статистическим характером распада.

Э. Рона ^(3,4) проводила выделение радия из значительных объемов, но медленное осаждение сульфата бария на холоду делает предложенный метод малопригодным при работе в полевых условиях.

Для выделения изотопов радия из больших объемов воды на холоду нами было применено соосаждение изотопов радия с сульфатом бария, причем в качестве коллектора использовался осадок гидроокиси железа, получаемый в растворе после образования твердой фазы BaSO_4 . Ускорение коагуляции и осаждения осадка гидроокиси железа, содержащего сульфаты бария (радия), достигалось добавлением крахмала. Применение гидроокиси железа в качестве коллектора для сульфата бария (радия) не только уменьшает время, требуемое для выделения последнего, но и позволяет применять относительно небольшие количества носителя (1 г Ba на 200 л). Метод

вполне пригоден для работы в полевых условиях, так как сульфат бария почти количественно выделяется из объема 150—200 л на холоду в течение 2—3 час.

Для выделения изотопов радия из морской воды пробы объемом 90—180 л подкислялись концентрированной азотной кислотой до pH 1. К пробе прибавлялся раствор, содержащий 2 г хлористого бария и 2 г хлорного железа. Через раствор пропускался аммиак до образования осадка гидроксида железа, затем вносился крахмал (4 г на пробу). После отстаивания в течение 2—3 час. прозрачный раствор над осадком сифонировался, а осадок переносился на фильтр, высушивался и прокаливался. Для отделения сульфата бария от основного количества железа осадок обрабатывался соляной кислотой. Переведение сульфатов бария (радия) в раствор осуществлялось сплавлением с содой. После растворения карбонатов раствор переводился в барбатор для дальнейшего эманационного определения радия.

Таблица 1

№ станции	Координаты		Глубина взятия пробы, м	Объем пробы, л	Концентрация Ra, г/л 10^{-13}
	ϕ	λ			
3	44°33'	37°58'	0	93	1,1
0171	43°44'8"	36°35'	0	108	0,85
0174	43°28'	33°40'	0	144	0,9
			2000	144	1,0
0175	42°46'	30°18'	0	144	1,0
0179	43°23'	30°02'	0	162	1,0
0181	43°23'	30°02'	0	180	1,0
0182	45°53'	30°07'	0	144	0,95
0192	45°05'	32°55'	0	144	0,95
0194	44°40'2"	33°09'5"	0	144	1,0

Потери радия в ходе анализа контролировались по проценту выделения серноокислого бария.

Справедливость введения поправки на процент выделения бария была проверена контрольными опытами с морской водой, в которую вводилось известное количество радия без носителя. Для определения количества радия, вносимого в ходе анализа, была выполнена серия «холостых» опытов.

Процент выделения бария не зависел от объема пробы и колебался в пределах от 75 до 93%. Общая погрешность определения радия $\sim 10\%$. Полученные данные, исправленные на содержание радия в «холостых» пробах и на процент выделения $BaSO_4$, приведены в табл. 1.

Из приведенных данных следует, что концентрация радия постоянна в пределах точности определения для всей исследованной части Черного моря. Средняя концентрация радия равна $(1 \pm 0,1) \cdot 10^{-13}$ г/л. Концентрация радия в водах Черного моря близка к величинам, полученным для концентрации радия в океанических водах, хотя соленость вод Черного моря примерно вдвое ниже океанической. Это можно объяснить достаточно высокими концентрациями радия в разбавляющих речных водах сравнительно с морскими водами.

Работа выполнена в лаборатории чл.-корр. АН СССР И. Е. Старика, которому авторы приносят благодарность за внимание и интерес к работе.

Поступило
22 VIII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. J. Strutt, Proc. Roy. Soc. London, (A) 78, 150 (1906). ² R. D. Evans, A. F. Kip, E. G. Moberg, Am. J. Sci., 36, 214 (1938). ³ E. Foyn, B. Karlík, H. Pettersson, E. Rona, Göteborgs Kungl. Vetenskaps och vitterhets-samhälles Handlingar, ser. B, 6, № 12 (1939); Nature, 143, 275 (1939). ⁴ E. Rona, W. D. Urry, Am. J. Sci., 250, 241 (1952). ⁵ H. Pettersson, Deep-Sea Res., suppl. 3, 335 (1955).

С. В. ЛЕТУНОВА

СЕЗОННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ВИТАМИНА В₁₂ В ИЛОВЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ СТОЯЧИХ ВОДОЕМОВ

(Представлено академиком А. П. Виноградовым 15 I 1960)

В наших предыдущих сообщениях (^{1,2}) приведены результаты изучения роли иловой микрофлоры стоячих водоемов в миграции кобальта в биогеохимических провинциях с различным содержанием этого элемента. В этих исследованиях мы исходили из того, что кобальт входит в состав витамина В₁₂, который образуется только микроорганизмами. Поэтому весь витамин В₁₂, находящийся в илах, имеет микробное происхождение. Таким образом, по содержанию кобальта и витамина В₁₂ в иловых отложениях можно судить о степени участия микроорганизмов в миграции кобальта. Сбор илов для определения в них количества кобальта и витамина В₁₂ проводился нами во всех биогеохимических провинциях в один и тот же сезон, так как предполагалось, что содержание витамина В₁₂ в илах изменяется по сезонам. Мы основывались на указаниях Камикубо и Мияваки (⁴) о том, что самое высокое содержание этого витамина в «активных» илах наблюдается в период температуры, оптимальной для роста микроорганизмов — осенью и весной, минимальное — зимой и летом. Согласно Таката, Огуни и Камикубо (⁴), наибольшие количества витамина В₁₂ (10γ на 1 г сухого «активного» ила) содержатся в сентябрьских — ноябрьских пробах, наименьшие — в июньских (5—6 γ/г). Литературные данные о концентрации витамина В₁₂ в илах естественных и искусственных водоемов в различные сезоны отсутствуют.

Поэтому нами было проведено определение содержания витамина В₁₂ по сезонам (с мая 1957 г. по октябрь 1957 г.) в илах двух водоемов биогеохимической провинции, обедненной кобальтом: в пруду д. Сорокино Петровского района Ярославской обл. и в пруду Троицкой слободы Переславского района Ярославской обл. В пробах илов, которые отбирались раз в месяц из поверхностного слоя толщиной 6—7 см, определялось содержание витамина В₁₂ и кобальта, рН, влажность, количество органических веществ (потеря при прокаливании). Содержание витамина В₁₂ учитывалось пробирочным микробиологическим методом с *Escherichia coli* 113—3 в качестве тест-объекта (⁵), содержание кобальта — колориметрическим методом с нитрозо-R-солью (⁶), влажность — путем высушивания 1 г ила при 105° до постоянного веса. Кроме того, в свежих образцах илов проводился количественный учет микроорганизмов методом разливов (⁷). Для этого посевы иловой болтушки делались на мясо-пептонном агаре (МПА) для учета главным образом неспоровых бактерий и микобактерий и на крахмально-аммиачном агаре (КАА) для учета актиномицетов. Для учета споровых бактерий из прогретой при 75° в течение 10 мин. болтушки (с целью убить неспороносные бактерии) производился посев на мясо-пептонный агар + сусло-агар — МПА + СА (1 : 1).

Полученные данные по сезонным изменениям содержания витамина В₁₂ в прудовом иле д. Сорокино представлены в табл. 1.

Сезонные изменения содержания витамина В₁₂ в иловых отложениях (1957 г.)

Дата отбора пробы ила	Содержание витамина В ₁₂ γ-% на сух. ил	Содержание кобальта, % на сух. ил (×10 ⁴)	Количество микроорганизмов в 1 г сух. ила			рН ила	Органич. вещ., %	Т-ра ила, °С	Влажность, %
			на МПА (×10 ⁻⁵)	на КАА (×10 ⁻⁵)	на МПА+СА (×10 ⁻⁵)				

Пруд д. Сорокино

17 V	2,80	5,9	1,2	4,1	1,0	7,2	6,0	19	50
17 VI	0,56	5,8	2,5	3,2	2,8	7,1	5,2	20	50
18 VII	0,52	5,6	2,8	4,0	2,8	7,2	5,4	18	50
18 VIII	0,50	5,9	1,2	3,9	1,3	7,3	6,0	19	50
19 IX	0,98	5,7	2,1	2,8	1,3	7,0	5,3	12	50
17 X	1,80	5,8	2,2	2,0	2,8	7,2	5,9	10	50

Пруд Троицкой слободы

17 V	5,20	4,9	1,8	4,2	2,3	7,2	6,0	20	42
17 VI	1,88	4,8	2,0	1,8	2,2	7,1	6,2	20	42
18 VII	1,82	4,9	2,5	3,2	1,0	7,2	6,8	19	42
18 VIII	1,89	4,7	1,7	4,0	2,1	7,3	6,4	17	43
19 IX	3,12	4,8	1,6	4,8	1,2	7,2	6,3	12	41
17 X	3,50	4,9	2,0	2,6	0,9	7,0	6,8	10	42

Из табл. 1 видно, что содержание витамина В₁₂ в иловых отложениях изменяется следующим образом: наибольшее его количество (2,8 γ-%) наблюдается в мае (в 5 раз превышает содержание витамина В₁₂ в последующие месяцы), далее в течение июня, июля и августа оно находится на одном уровне (0,56—0,50 γ-%), и в сентябре — октябре снова происходит повышение содержания витамина В₁₂ в 2—3 раза (с 0,50 γ-% в августе до 0,98 γ-% в сентябре и 1,8 γ-% в октябре). Таким образом, в течение лета концентрация витамина В₁₂ в иле пруда д. Сорокино ниже, чем осенью и особенно весной.

Та же закономерность проявляется и в иловых отложениях пруда Троицкой слободы (табл. 1).

Более высокое содержание витамина В₁₂ весной по сравнению с летним периодом наблюдалось нами также в иловых отложениях стоячих водоемов, обогащенной кобальтом биогеохимической провинции — Дастафюрский район АзербССР (табл. 2).

Таблица 2

Сезонные изменения содержания витамина В₁₂ в илах стоячих водоемов Дастафюрского района АзербССР

№ обр.	Место отбора пробы и характеристика водоема	Содерж. витамина В ₁₂ , γ-% на сух. ил	
		в мае	в июле
1	Дашкесанское кобальтовое месторождение, водоем для полива огородов	6,30	2,30
2	Пруд, расположенный вниз по р. Кашкарачай от Дашкесанского месторождения	2,62	0,96
3	Северо-Западное месторождение, болотце	3,01	1,00

Поскольку ранее нами было показано (^{1,2}), что количество витамина В₁₂ в иле зависит от концентрации в нем кобальта, то мы прежде всего определили содержание этого элемента в илах по сезонам. Однако, как видно из табл. 1, оно было постоянным в течение всего изученного периода.

Количество органических веществ и рН илов также заметно не менялись по сезонам.

Температура иловых отложений несколько снижалась в сентябре и октябре, однако содержание витамина В₁₂ в эти месяцы заметно увеличилось. Нельзя объяснить сезонные колебания концентрации витамина В₁₂ в илах непостоянством количества микроорганизмов в разные сроки, ибо последнее не изменялось заметно по сезонам. Этот факт подтверждается также данными табл. 3, где представлены результаты количественного учета

Таблица 3

Содержание витамина В₁₂ и количество микроорганизмов в илах

Биогеохимическая провинция	№ обр.	Количество микроорганизмов в 1 г сух. ила			Содерж. витам. В ₁₂ , γ-% на сух. ил	Соотношение между содерж. витам. В ₁₂ *
		на МПА (×10 ⁻⁶)	на КАА (×10 ⁻⁶)	на МПА + СА (×10 ⁻⁶)		
С избытком кобальта (АзербССР)	46	2,1	3,2	4,3	0,15	1
	4	2,1	2,6	1,2	0,24	1,6
	21	14,0	7,6	6,3	1,00	6,6
	8	3,3	3,7	1,8	1,20	8
	25	2,2	3,8	4,2	1,40	9,3
	44	3,1	4,2	2,2	1,68	11
	15	2,6	2,4	3,6	2,00	13
С содержанием кобальта, удовлетворяющим потребности организмов (Курская обл.)	94	2,2	4,5	1,0	2,50	16
	95	3,2	1,9	2,2	5,70	38
	93	2,0	1,0	1,0	7,30	48
С недостатком кобальта (Ярославская и Костромская обл.)	78	1,7	3,7	3,0	4,32	28
	82	2,3	2,3	2,1	8,60	58
	80	3,0	6,1	3,2	9,10	60
	73	1,7	1,8	6,4	10,50	66
	81	2,6	3,2	3,8	15,80	100
	74	2,3	2,4	1,7	16,30	108

* За единицу принято самое низкое содержание.

микроорганизмов в некоторых образцах илов, наиболее резко отличающихся по содержанию в них витамина В₁₂. Из таблицы видно, что заметных различий между образцами илов по количеству микроорганизмов не наблюдается. Действительно, число бактерий, выделенных на мясо-пептонном агаре из разных образцов иловых отложений, колеблется в узких пределах (от 1,7 · 10⁶ до 3,3 · 10⁶ на 1 г сухого ила, т. е. в 2 раза). Исключение составляет образец № 21, в котором количество микроорганизмов, выросших на этой среде, достигает 14,0 · 10⁶ на 1 г ила. Однако содержание витамина В₁₂ здесь довольно низкое. Число актиномицетов в подавляющем большинстве образцов варьирует от 1,0 · 10⁵ до 3,7 · 10⁵ (в 4 раза), количество споровых от 1,0 · 10⁶ до 3,2 · 10⁶ на 1 г сухого ила (в 3 раза). Лишь немногие образцы илов содержат до 6,3 · 10⁵ споровых бактерий.

Таким образом, во всех рассмотренных образцах иловых отложений количества микроорганизмов настолько близки между собой, что их можно считать одинаковыми. Что касается содержания витамина В₁₂ в тех же илах, то оно, как видно из табл. 3, значительно колеблется (от 0,15 до 16,3 γ-%, т. е. в 100 раз). Приведенные данные указывают на отсутствие связи между количеством микроорганизмов и содержанием витамина В₁₂ в иловых отложениях. Следовательно, нельзя объяснить сезонные и другие колебания в содержании витамина В₁₂ в исследуемых образцах илов разницей в количестве бактерий и актиномицетов.

Необходимо учесть, что нами подсчитывались не все иловые микроорганизмы, а лишь те, которые растут на мясо-пептонном агаре, крахмально-ммичном агаре и на мясо-пептонном агаре + сусло-агаре. Однако, принимая во внимание тот факт, что на этих средах выделяются если не все,

то по крайней мере основные витаминообразователи (актиномицеты, споровые и неспоровые бактерии), мы считаем возможным сделать вывод о независимости содержания витамина В₁₂ в илах от количества микроорганизмов в них.

Подводя итог изучению сезонных колебаний содержания витамина В₁₂ в илах, следует еще раз отметить, что они не зависят от количества микроорганизмов, органических веществ и кобальта в илах, а также от их рН и температуры.

Возможно, что низкое содержание витамина В₁₂ в иловых отложениях в летний период объясняется усиленным потреблением его планктоном и другими организмами в этот сезон.

Работа проводилась под руководством проф. В. В. Ковальского, которому приношу глубокую благодарность.

Институт геохимии и аналитической химии
им. В. И. Вернадского
Академии наук СССР

Поступило
3 I 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. В. Ковальский, С. В. Летунова, ДАН, 126, № 1 (1959).
² С. В. Летунова, Докл. ВАСХНИЛ, в. 10 (1958). ³ Камикубо, Мияваки, 1955, Цит. по РЖБиохим., № 6, 5975 (1957). ⁴ Таката, Огуни, Камикубо, 1956, Цит. по РЖБиол., № 10, 40219 (1957). ⁵ В. Н. Букин, Л. Я. Арешкина, Л. С. Куцева, Биохимия, 19, в. 6 (1954). ⁶ Д. П. Малюга, Сборн. Методы определения микроэлементов, Изд. АН СССР, 1950. ⁷ А. Г. Родина, Сборн. Методика изучения сапропелевых отложений, в. 1, 1953.

Ю. В. НАТОЧИН, Т. В. КРЕСТИНСКАЯ и А. А. БРОНШТЕЙН

**ЛОКАЛИЗАЦИЯ ДЕЙСТВИЯ ДЕЗОКСИКОРТИКОСТЕРОНА
В НЕФРОНЕ ПОЧКИ МЛЕКОПИТАЮЩИХ**

(Представлено академиком В. А. Энгельгардтом 8 I 1960)

Регуляция реабсорбции натрия в нефроне осуществляется минералокортикоидами коры надпочечника, и прежде всего альдостероном. Однако вопрос о локализации действия минералокортикоидов в почке нельзя считать решенным. Одни авторы считают, что местом регулирующего действия гормона является эпителий дистального сегмента нефрона (¹, ²), другие же — эпителий проксимального отдела (³).

В настоящее время получило широкое распространение представление о том, что гормоны оказывают свое действие, стимулируя определенные энзиматические реакции. В частности, в исследовании Бурнэ и Малати (⁴) было установлено, что интенсивность процессов дегидрирования, осуществляемых сукциндегидразой, усиливается под влиянием гормонов коры надпочечника и ослабевает после адреналэктомии. Исходя из этого, представлялось возможным исследовать локализацию эффекта минералокортикоидов, определяя активность сукциндегидразы в отдельных сегментах нефрона при различных физиологических воздействиях.

Объектом исследования служили почки взрослых белых крыс. Гистохимическое определение активности сукциндегидразы проводилось на замороженных срезах почек с помощью неотетразолия по методу Шелтона и Шнейдера (⁵). Сущность метода состоит в восстановлении бесцветного неотетразолия в красно-фиолетовый формазан за счет атомов водорода, отщепляемых сукциндегидразой от янтарной кислоты. Показателем активности сукциндегидразы в различных отделах нефрона служила интенсивность отложения формазана в митохондриях эпителиальных клеток почечных канальцев после инкубации срезов при 37° в течение 1,5 часа.

В первой серии опытов были изучены почки животных, убитых на высоте водного диуреза. Для этого за 1—1,5 часа до взятия материала крысы в желудок вливалась вода из расчета 5,0 мл на 100 г веса тела. В почках гидратированных крыс значительная активность сукциндегидразы наблюдалась в проксимальных и дистальных извитых канальцах и восходящих отделах петель Генле. В клубочках и тонких отделах петель Генле реакция совершенно отсутствовала. Отложение формазана в клетках дистального сегмента нефрона значительно более интенсивно, чем в клетках проксимального канальца (рис. 1 а). Митохондрии, в которых откладывается формазан, в дистальных канальцах увеличены в размерах и приобретают округлую форму. Митохондрии проксимальных канальцев отличаются меньшей величиной и наряду с округлой имеют и палочковидную форму. Это позволяет считать, что в дистальных извитых канальцах и восходящих коленах петель Генле в условиях водного диуреза процесс дегидрирования осуществляется более интенсивно, чем в эпителии проксимального сегмента. Большая реакция клеток дистального сегмента может быть сопоставлена с существующими представлениями о большей работе по реабсорбции натрия, которая выполняется этими отделами нефрона в условиях водного диуреза.

Поскольку реабсорбция натрия в нефроне регулируется минералокортикоидами, представлялось целесообразным выяснить влияние адrenaлэктомии на активность сукциндегидразы в различных сегментах нефрона.

Двусторонняя адrenaлэктомия производилась за 10 дней до эксперимента. В течение первых 3—4 дней после операции животные получали вместо воды 1% NaCl с 5% глюкозой, а затем находились на обычном рационе. В день опыта, за 1—1,5 часа до взятия материала, животному вливалась в желудок через зонд вода в объеме 5 мл на 100 г веса тела.

Как видно на рис. 1 б, у адrenaлэктомированных животных наблюдалось значительное снижение активности сукциндегидразы во всех канальцах нефрона. Различия между проксимальным и дистальным канальцами в значительной степени нивелируются. В эпителии обоих канальцев митохондрии преимущественно расположены в базальной части клеток и имеют характер одиночных, мелких, округлых или реже палочковидных образований. Таким образом, удаление надпочечников приводило к ослаблению процессов дегидрирования в эпителии почечных канальцев.

Последствия адrenaлэктомии компенсируются введением дезоксикортикостеронацетата (ДОКА). Инъекции препарата ДОКА производились ежедневно в дозе 0,2 мл в течение последних 4 дней перед опытом. На 10 дней после адrenaлэктомии почки извлекались на высоте водного диуреза. Действие гормона выражалось в резком усилении интенсивности дегидрирования янтарной кислоты в дистальных извитых канальцах (рис. 1 в). В остальных отделах нефрона также наблюдалось некоторое повышение ферментативной активности, однако значительно меньшее, чем в клетках дистального канальца. Различная степень реакции на ДОКА особенно отчетливо выступает на препаратах коры почки, рассмотренных при малом увеличении (рис. 2), где резко выделяются дистальные канальцы.

Остается, однако, неясным, какова причина повышения активности сукциндегидразы в клетках канальцев нефрона после введения ДОКА адrenaлэктомированным животным. Причиной этого может быть как первичное действие гормона на почечные элементы, так и вторичное его действие, связанное с восстановлением натрий-калиевого соотношения во внутренней среде, нарушенного адrenaлэктомией. Для выяснения этого вопроса нами были предприняты опыты, в которых как адrenaлэктомированным так и нормальным животным вводился избыток солей натрия. При этом оказалось, что интенсивность дегидрирования во всех отделах нефрона под влиянием избытка солей натрия в фильтрате значительно повышается. Таким образом, вторичный эффект действия гормона, связанный с изменением натриевого баланса, представляется весьма вероятным. Однако, этим нельзя объяснить избирательное действие, которое оказывает ДОКА на дистальный каналец. Мы приходим к заключению, что полученные нами данные свидетельствуют о преимущественной локализации кортикоидов регулирующих реабсорбцию натрия, в дистальной части нефрона.

Институт эволюционной физиологии
им. И. М. Сеченова
Академии наук СССР

Поступило
28 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. Cort, V. Fencel, *Physiologie der Körperflüssigkeiten*, Jena, 1958.
² A. J. Vander, R. L. Malvin et al., *Proc. Soc. Exp. Biol. and Med.*, **99**, № 2, 32 (1958). ³ T. F. Nicholson, *Canad. J. Biochem. and Physiol.*, **35**, № 8, 641 (1957).
⁴ G. H. Bourne, H. A. Malaty, *J. Physiol.*, **122**, № 1, 178 (1953). ⁵ Э. Пир
Гистохимия теоретическая и прикладная, М., 1956.

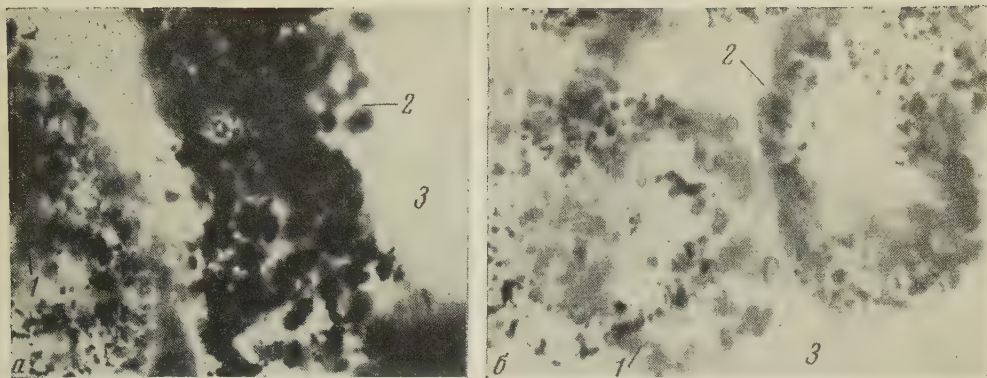


Рис. 1. Активность сукциндегидразы в эпителии канальцев почки крысы. *а* — гидратированная крыса; *б* — адrenaлэктомированная крыса; *в* — адrenaлэктомированная крыса (после инъекции ДОКА). 1 — проксимальный каналец, 2 — дистальный каналец, 3 — клубочек (реакция отсутствует). Реакция на сукциндегидразу по Шелтону и Шнейдеру. Об. 60 имм., гом. 4 ×

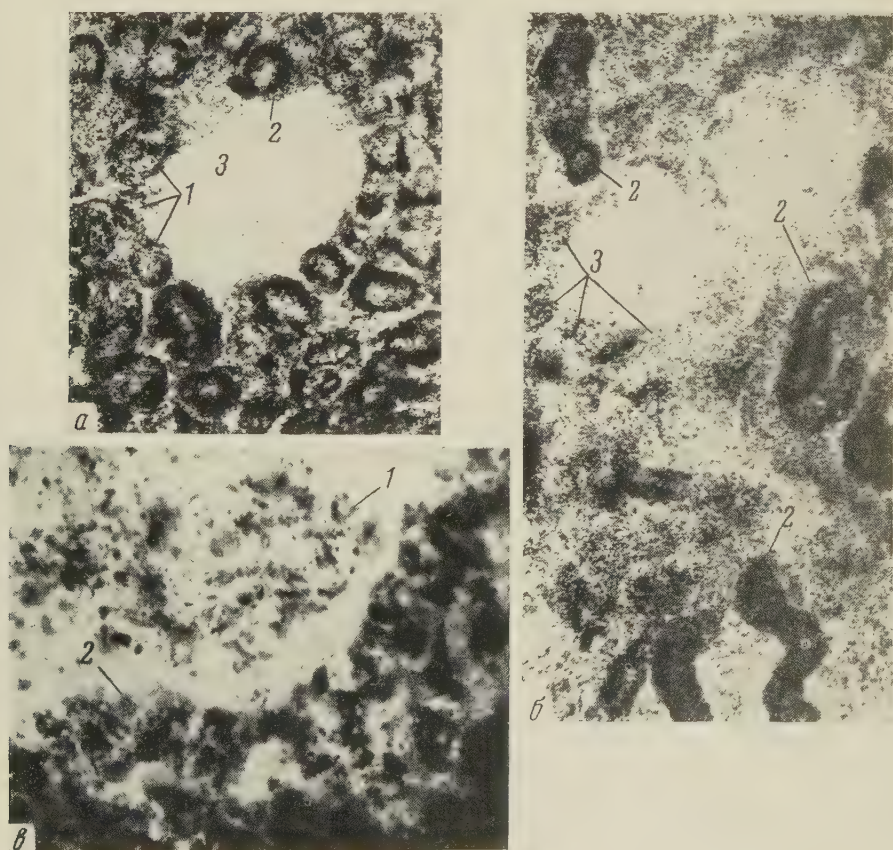
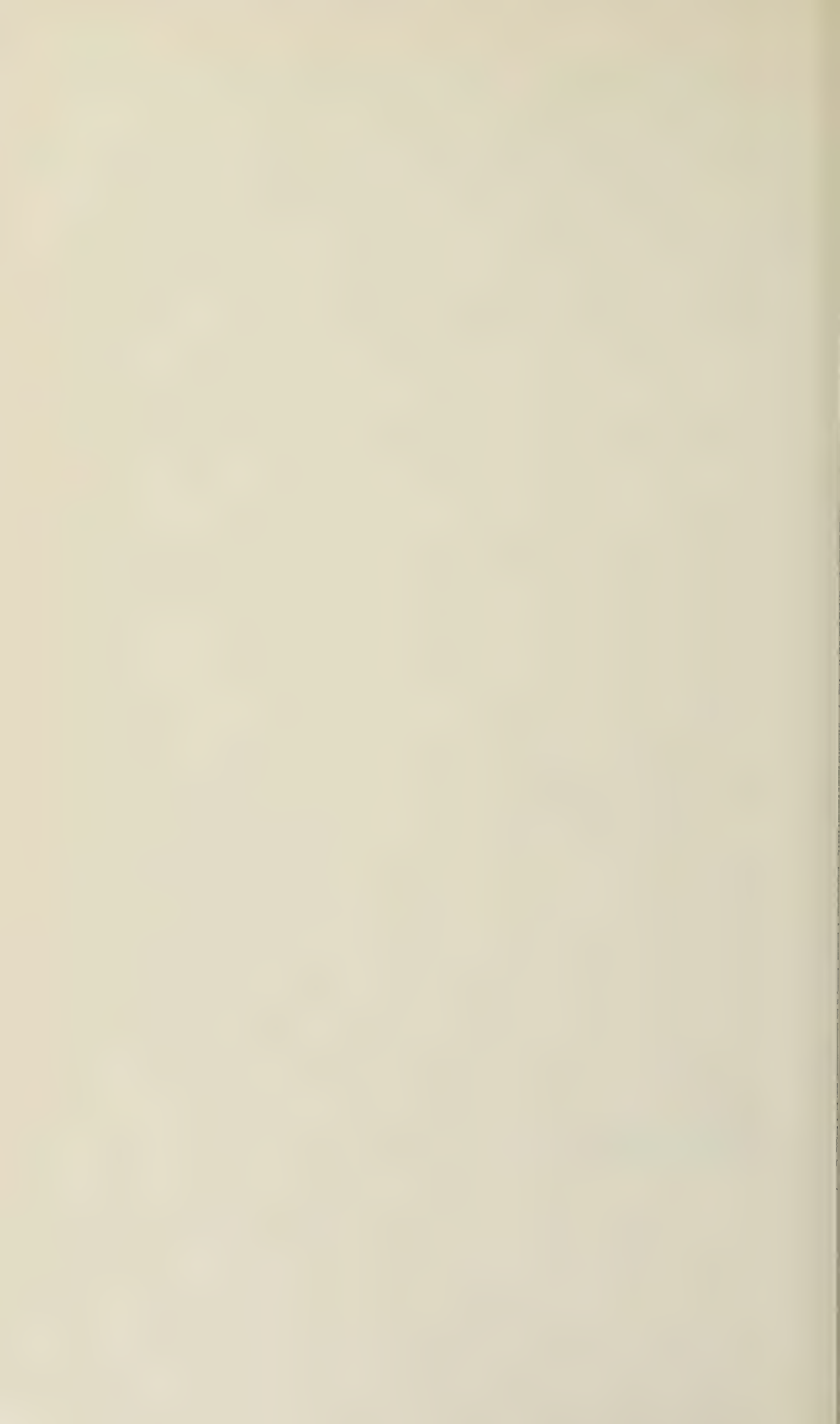


Рис. 2. Различия в реакции на сукциндегидразу в канальцах коры почки крысы. *а* — нормальная гидратированная крыса; *б* — адrenaлэктомированная крыса после инъекции ДОКА. Обозначения те же, что на рис. 1. Реакция на сукциндегидразу по Шелтону и Шнейдеру. Об. 10, гом. 6 ×



С. И. АЛИХАНЫ, Т. С. ИЛЬИНА и Н. Д. ЛОМОВСКАЯ

ДОКАЗАТЕЛЬСТВО ГЕНЕТИЧЕСКОЙ ТРАНСДУКЦИИ У АКТИНОМИЦЕТОВ

(Представлено академиком В. А. Энгельгардтом 10 II 1960)

Способность фага быть переносчиком наследственных свойств от одной культуры другой открыта сравнительно недавно. Это явление, получившее название генетической трансдукции, считается окончательно установленным лишь у ограниченного числа видов бактерий — таких, как *Salmonella*, *Escherichia coli*, *Shigella* (^{5, 9, 11}) и др.). Отдельные сообщения, появлявшиеся в литературе, указывали на наличие подобного же процесса у ряда других микроорганизмов, например у *Pseudomonas aeruginosa* (¹⁰), *Vibrio cholerae* (⁴). До сих пор не появлялось сообщений об обнаружении трансдукции у более сложно организованных по сравнению с бактериальными клетками организмов, в частности у актиномицетов.

Цель настоящей работы — представить данные, доказывающие наличие и некоторые особенности трансдукции у актиномицетов. Ранее опубликованные нами данные (¹⁻³), полученные при изучении изменчивости культуры Н-6 *Act. olivaceus* под воздействием актинофагов, давали основание предполагать, что культура-донор, в клетках которой происходит размножение актинофага, определяет характер изменчивости культуры-реципиента, т. е. вновь инфицированной этим актинофагом культуры. Была показана также способность актинофага передавать определенные свойства — такие, как свойство прототрофности, т. е. способность штамма синтезировать все необходимые факторы роста, от штамма дикого типа (прототрофа) ауксотрофу, утратившему в результате мутации способность синтезировать какой-либо определенный фактор роста. В дальнейшем нами была сделана попытка получить прототрофные колонии у ауксотрофного штамма, обработанного актинофагом, выращенным в клетках другого ауксотрофного штамма. Ауксотроф, использовавшийся в качестве культуры-донора, отличался своими питательными свойствами от ауксотрофа-реципиента. При этом мы исходили из того, что в нашем случае штамм-донор — ауксотроф, не синтезирующий, например, метионин, способен синтезировать остальные факторы роста и передавать эту способность штамму-реципиенту, неспособному синтезировать другой фактор роста, например гистидин.

В опытах использовались штаммы ауксотрофы, полученные в результате обработки культуры Н-6 *Act. olivaceus* рентгеновскими лучами. Были отобраны биохимические мутанты, нуждающиеся в различных факторах роста: метионине (Мет⁻, № 74), гистидине (Гис⁻, № 80), цистине (Цис⁻, № 2). Эти мутанты были устойчивыми при многократных пересевах и не давали возвратных мутаций.

В опытах использовались три различные комбинации из перечисленных ауксотрофов. В комбинации I использовались два ауксотрофных штамма: в качестве донора был взят штамм Гис⁺ Мет⁻ (№ 74), реципиентом служил штамм Гис⁻ Мет⁺ (№ 80). Контролями были штамм Гис⁻ Мет⁺ (№ 80), обработанный фагом, выращенным на том же штамме (№ 80), и рассев штамма Гис⁻ Мет⁺ (№ 80), не обработанного фагом. В комбинации II использова-

лись те же ауксотрофные штаммы, однако донором был штамм Гис⁻ Мет⁺ (№ 80), а реципиентом Мет⁻ Гис⁺ (№ 74). Контроль был построен таким же образом, как и в первой комбинации. В комбинации III были использованы в качестве донора штамм Цис⁺ Гис⁻ (№ 80), а в качестве реципиента штамм Цис⁻ Гис⁺ (№ 2).

Трансдукция осуществлялась актинофагом № 1, выделенным из культуры II Act. streptomycini, умеренным как по отношению к культуре Н-6 Act. olivaceus, так и по отношению к выделенным из нее биохимическим мутантам, использовавшимся в опытах. Актинофаг № 1 выращивался в клетках донора в течение двух-трех пассажей, после чего фильтровался и проверялся на активность и стерильность. В опыте и в контроле использовались актинофаги с одинаковым титром (10^{-7}). Культура ауксотрофа, использовавшегося в опыте в качестве реципиента, заседалась в колбы Эрленмейера емкостью 250 мл с 45 мл кукурузно-гидрольной среды. Одновременно в колбы вносился актинофаг (0,5 мл, титр 10^{-7}). Колбы инкубировались в термостате на качалке при 28° в течение 48 час. После 48-часовой совместной инкубации культуры с фагом производился рассев фаголизата в чашки Петри на минимальную агаровую среду следующего состава: MgSO₄ 0,05 %, K₂HPO₄ 0,05 %, NaCl 0,05 %, KNO₃ 0,1 %, CaCO₃ 0,05 %, глюкоза 1,0 %, агар-агар 2,0 %. На такой среде хорошо растут прототрофы и не растут ауксотрофы, утратившие способность самостоятельно синтезировать какой-либо фактор роста.

Параллельно производился рассев ауксотрофа-реципиента, выращенного в колбах без фага, а также ауксотрофа, обработанного «собственным» фагом, т. е. фагом, выращенным в клетках этого же ауксотрофа. Для учета количества просматриваемых колоний одновременно производился рассев фаголизатов и контрольной культуры на полноценную агаровую среду с кукурузным экстрактом.

При просмотре чашек с минимальной средой после 7-дневной инкубации в термостате при 28° было обнаружено следующее: в комбинациях Гис⁺ Мет⁻ (№ 74) — × Гис⁻ Мет⁺ (№ 80), Гис⁻ Мет⁺ (№ 80) — × Гис⁺ Мет⁻ (№ 74) и Гис⁻ Цис⁺ (№ 80) — × Гис⁺ Цис⁻ (№ 2) очень редко (около 0,1 %) встречались хорошо выраженные спорулирующие прототрофы, напоминающие колонии исходного штамма Н-6 Act. olivaceus (колонии дикого типа). Наряду с ними на чашках выросло большое количество мелких плотных аспорогенных колоний, которые изучались нами путем индивидуального пересева их в пробирки с минимальной агаризованной средой. Большинство из этих колоний оказалось ауксотрофами с питательной недостаточностью, соответствующей недостаточности реципиента, однако среди них были обнаружены и прототрофные колонии, образующие на минимальной среде хорошо выраженный спорулирующий рост.

В контрольных комбинациях Гис⁻ Мет⁺ (№ 80) — × Гис⁻ Мет⁺ (№ 80), Гис⁺ Мет⁻ (№ 74) — × Гис⁺ Мет⁻ (№ 74) и Гис⁺ Цис⁻ (№ 2) — × Гис⁺ Цис⁻ (№ 2) также вырастали мелкие аспорогенные колонии, при анализе которых не было обнаружено ни одной прототрофной колонии. Все анализировавшиеся колонии были ауксотрофами типа реципиента. Просмотр большого количества колоний, выделенных из ауксотрофов №№ 2, 74 и 80, не обработанных актинофагом, не показал среди них прототрофных колоний. Результаты этих опытов представлены в табл. 1.

Для доказательства трансдукционной природы выделенных нами прототрофов было проведено изучение потомства ряда прототрофов, взятых из различных комбинаций ауксотрофов. Было показано, что в рассевах фаголизатов возникают два типа прототрофных колоний: первый тип, встречающийся во всех трех комбинациях, в рассевах образовывал только прототрофные колонии. Изучение последующих поколений таких прототрофов показало устойчивость признака прототрофности. Второй тип прототрофов, также встречающийся во всех изучавшихся комбинациях, в рассевах выщеплял колонии четырех типов: прототрофы, ауксотрофы с питательными

Таблица 1

Возникновение прототрофов у ауксотрофов, обработанных актинофагом, выращенным в клетках ауксотрофа, отличающегося питательными требованиями от требований реципиента

	Штамм-донор	Штамм-реципиент	Использов. для трансдукции фага	Число изучен. колоний	Выделено прототрофов	
					абс. число	%
Комбинация I						
Опыт	Гис ⁺ Мет ⁻ (№ 74)	Гис ⁻ Мет ⁺ (№ 80)	№ 1	388	31	8,0
Контроль № 1	Гис ⁻ Мет ⁺ (№ 80)	Гис ⁻ Мет ⁺ (№ 80)	№ 1	365	0	0,0
Контроль № 2	Донора нет	Гис ⁻ Мет ⁺ (№ 80)	Без фага	583000	0	0,0
Комбинация II						
Опыт	Гис ⁻ Мет ⁺ (№ 80)	Гис ⁺ Мет ⁻ (№ 74)	№ 1	292	18	6,1
Контроль № 1	Гис ⁺ Мет ⁻ (№ 74)	Гис ⁺ Мет ⁻ (№ 74)	№ 1	290	0	0,0
Контроль № 2	Донора нет	Гис ⁺ Мет ⁻ (№ 74)	Без фага	345000	0	0,0
Комбинация III						
Опыт	Цис ⁺ Гис ⁻ (№ 80)	Цис ⁻ Гис ⁺ (№ 2)	№ 1	212	12	5,6
Контроль № 1	Цис ⁻ Гис ⁺ (№ 2)	Цис ⁻ Гис ⁺ (№ 2)	№ 1	188	0	0,0
Контроль № 2	Донора нет	Цис ⁻ Гис ⁺ (№ 2)	Без фага	143000	0	0,0

потребностями донорной культуры, ауксотрофы типа реципиентной культуры и ауксотрофы с двойной недостаточностью, соответствующей недостаточности как донора, так и реципиента (табл. 2). Четыре типа вариан-

Таблица 2

Результаты рассева прототрофных колоний, выросших в результате трансдукций (в процентах)

Рассев прототрофных колоний, выросших в комбинациях	Типы колоний			
	прототрофы	типа реципиента	типа донора	со смеш. недостаточностью*
Гис ⁺ Мет ⁻ (№ 74) — × Гис ⁻ Мет ⁺ (№ 80)	21,4	42,8	23,8	11,9
Гис ⁻ Мет ⁺ (№ 80) — × Гис ⁺ Мет ⁻ (№ 74)	4,0	14,0	66,0	16,0
Цис ⁺ Гис ⁻ (№ 80) — × Цис ⁻ Гис ⁺ (№ 2)	18,9	20,7	46,6	13,8

* Биохимическая недостаточность и донора и реципиента.

тов, выделенных из рассевов прототрофов, изучались в последующих поколениях. Некоторые варианты продолжали выщеплять в рассевах колонии всех четырех типов, другие выщепляли только два или один тип колоний. Однако уже после одного-двух последующих рассевов удалось выделить нерасщепляющиеся устойчивые линии всех четырех типов.

Объяснить выщепление всех вышеперечисленных форм из прототрофной колонии, полученной в результате трансдукции, можно следующим образом. Если рассматривать полученные прототрофы как гибриды, то тогда выщепление ауксотрофов с питательными потребностями, соответствующими недостаточности реципиента, — это выщепление родительской формы, а выщепление ауксотрофов типа донора, ауксотрофов с двойной питательной недостаточностью и устойчивых в поколениях прототрофов — результат рекомбинаций, подобных рекомбинациям, имеющим место при трансдукции у бактерий ((⁶⁻⁸) и др.), причем у актиномицетов, по всей видимости,

имеет место удлинненное состояние «диплоидности» по определенному участку предполагаемой хромосомы. Кроме того, выщепление ауксотрофов типа донора и с двойной недостаточностью, вероятно, свидетельствует об одновременном переносе актинофагом двух факторов: прототрофности и биохимической недостаточности донора.

На основании вышеизложенных данных мы делаем следующие выводы:

1. Актинофаг, выращенный в клетках ауксотрофного штамма, способен вызывать образование прототрофов у ауксотрофов, отличающихся своими питательными требованиями от ауксотрофа-донора, т. е. способен осуществлять трансдукцию.

2. Прототрофы, полученные в результате трансдукции, в рассевах выщепляют варианты четырех типов: ауксотрофы типа реципиента, ауксотрофы типа донора, ауксотрофы с двойной питательной недостаточностью, соответствующей недостаточности как донора, так и реципиента, и прототрофные формы, что доказывает трансдукционную природу изученных прототрофов.

3. Генетический материал, перенесенный актинофагом, включается в генетическую систему клетки, что доказывается участием его в расщеплении трансдуцированного прототрофа и его потомства по маркированным факторам и рекомбинацией, в основе которой, вероятно, лежит кроссинговер между генетическими системами клетки реципиента и донора, внесенного фагом.

4. Выщепление прототрофной колонией ауксотрофов типа донора и с двойной питательной недостаточностью свидетельствует об одновременном переносе двух факторов: прототрофности донора в отношении фактора роста, по которому недостаточен реципиент, и недостаточности донора по определенному фактору роста, т. е. свидетельствует о факте сцепленной трансдукции в отношении двух определенных признаков.

Дальнейшие исследования связаны с выяснением возможной сцепленности между тремя факторами: Гис⁻, Мет⁻ и Цис⁻.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт антибиотиков

Поступило
5 I 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. И. Алиханян, Т. С. Ильина, Журн. общ. биол., 19, № 5 (1958).
² С. И. Алиханян, Т. С. Ильина, Журн. общ. биол., 20, № 4 (1959). ³ S. I. Ali Khanian, T. S. Iljina, Nature, 181, 4621, 1476 (1958). ⁴ K. Bhaskaran, J. Gen. Microbiol., 19, № 1, 71 (1958). ⁵ A. Campbell, Virology, 4, 2, 366 (1957). ⁶ M. Demerec, Z. E. Demerec, Analysis of Linkage Relationships in Salmonella by Transduction Techniques Mutation, 1955, p. 8. ⁷ M. Demerec, Z. Hartman, Tryptophan Mutants in Salmonella typhimurium. Genetic Studies with Bacteria, 1956, p. 612. ⁸ M. Demerec, Structure and Arrangement of Gene Loci. Proc. Intern. Genetics Symposia, 1956, p. 20. ⁹ F. Jacob, Virology, 1, 2 (1955). ¹⁰ J. S. Loutit, J. Gen. Microbiol., 18, № 2, 315 (1958). ¹¹ N. D. Zinder, J. Lederberg, J. Bacteriol., 64, 679 (1952).

В. И. СВИНАРЕВ

ФОРМООБРАЗОВАТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ В ПОСЕВАХ РИСА В ПОЙМЕ И ДЕЛЬТЕ ВОЛГИ

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузен 2 II 1960)

В условиях поймы и дельты р. Волги рис является высокоурожайной и доходной культурой, давая урожай до 35—50 ц/га.

Однако за последние 5—7 лет выявлено, что в производственных посевах риса имеют место бурные формообразовательные процессы, приводящие к массовому появлению форм аналогичных сорно-полевым, которые в значительной мере влияют на величину урожая и качество продукции.

Наши обследования посевов риса в колхозах Астраханской области показали исключительно высокую засоренность их аналогами сорно-полевых форм. Так, доля этих форм в посевах риса колхозов дельты Волги составляла в среднем 37,1%, с колебаниями от 29,4 до 45%, и в колхозах поймы 40,3%, с колебаниями от 24,3 до 67,7%.

Сорно-полевые формы, выделенные из различных сортов посевного риса (*Oryza sativa* L.), обнаружили огромное разнообразие по морфологическим, биологическим и хозяйственным признакам. Детальный морфологический анализ этих форм показал, что по комплексу признаков одни из них приближаются к сортам посевного риса, а другие смыкаются с дикорастущими формами и видами рода *Oryza* L.

Посевной рис (1) имеет на цветочных чешуях накрест пересекающиеся ряды мелких бугорков. Среди же аналогов сорно-полевых форм обнаружены особи с мелкой бугорчатой морщинистостью цветочных чешуй, что сближает их с дикорастущими видами, и в частности с видами рода *Oryza* L. секции *Granulata* Roshev.

Полиморфизм аналогов сорно-полевых форм риса обнаружился по следующим признакам:

1. Остистость: а) все колоски метелки несут ости, б) все колоски метелки безостые, в) лишь часть колосков метелки несет ости (полуостистые формы).

2. Строение остей: а) гладкие ости, б) грубозубчатые.

3. Консистенция остей: а) мягкие ости, б) грубые ости.

4. Окраска остей: а) соломенно-желтая, б) коричневая, в) черная.

5. Типы метелки: а) прямостоячая, б) повислая, в) компактная, г) редкая.

6. Главная ость метелки: а) длинная, б) короткая.

7. Нижний узел метелки: а) голый, б) окаймленный волосками.

8. Колосковые чешуи: а) короткие, б) длинные.

9. Окраска колосковых чешуй: а) соломенно-желтая, б) коричневая, в) черная.

10. Размер цветочных чешуй: а) короткие, б) длинные.

11. Опушение цветочных чешуй: а) голые, б) в разной степени опушенные.

12. Окраска цветочных чешуй: а) соломенно-желтая, б) красно-бурая, в) черная.
13. Верхушка цветочных чешуй: а) прямая, б) заостренная, в) отогнутая в виде клювика.
14. Форма зерновки: а) округлая, б) прямая широкая, в) прямая узкая, г) слегка прогнутая.
15. Окраска зерновки: а) розовая, б) красная, в) коричневая.
16. Ребра зерновки: а) сильно выступают, б) слабо выступают.

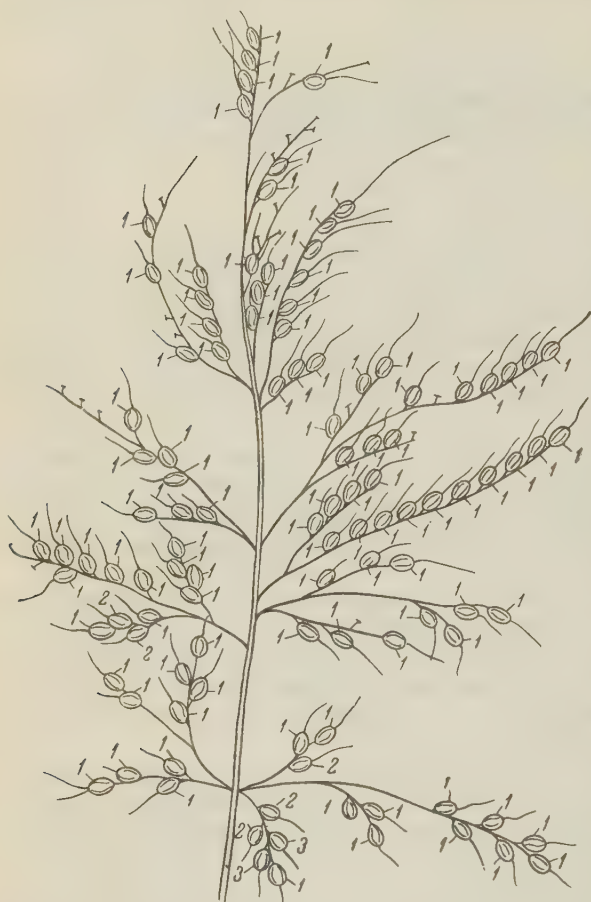


Рис. 1. Распределение плодов риса в метелке по окраске зерна в сорта ВРОС 3716: 1 — белые, 2 — красные, 3 — коричневые

17. Склонность к осыпанию: а) не осыпаются, б) осыпаются в различной степени.

18. Склонность к полеганию: а) сильно полегают, б) в разной степени устойчивы к полеганию.

19. Особенность цветения: а) цветение открытое, б) цветение закрытое.

Чистые линии, которые были выделены из аналогов сорно-полевых форм, обнаруживают также большое разнообразие и по хозяйственным признакам (табл. 1).

Зерновки сорно-полевых форм зарождаются в метелках многих сортов посевного риса. У ряда сортов *O. sativa* L. нами были встречены метелки, зерна в которых имели различную окраску (рис. 1).

Метелки с разной окраской зерна мы называем мозаичными метелками, которые при достаточном навыке легко обнаруживаются в посевах. В коллекционном питомнике в 1954 г. из 11 сортов риса было выделено по 10 мозаичных метелок и произведен анализ зерна по окраске (табл. 2).

Из приведенных в табл. 2 данных видно, что в пределах одной и той же метелки у различных сортов риса число сорно-полевых зерновок составляло от 7 до 29,8 штук, или от 7,53 до 40,25 %. Характерно, что в одной и той же метелке по окраске были встречены белые, зеленые, розовые, красные и коричневые зерновки, причем три последних типа окрасок и свойственны сорно-полевым формам и дикорастущим видам рода *Oryza* L.

В потомстве у 10 линий, выделенных из сорта ВРОС 3716 по окраске зерна, наблюдалась либо стабилизация в окраске, либо дальнейшее расщепление по этому признаку, как у половых гибридов. Аналогичное расщепление было установлено и по другим признакам.

Таким образом, приведенные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что в условиях поймы и дельты р. Волги в посевах у различных сортов посевного риса наблюдаются бурные формообразовательные про-

Таблица 1

Характеристика чистых линий аналогов сорно-полевых форм риса по хозяйственным признакам

Признаки	Миним. и макс. показатели по линиям	Разница между крайними показателями
Продуктивная кустистость	2,6—9,6	7,1
Высота растений, см	72,0—112,2	40,0
Длина метелки, см	17,5—24,0	6,5
Число зерен в метелке	36,2—77,8	41,6
Продуктивность зерна на 1 растение, г	1,7—10,0	8,3
Абсолютный вес зерна, г	21,9—38,7	16,8
Пленчатость зерна, %	16,9—29,2	12,3

Таблица 2

Состав разноокрашенных зерновок у сортов риса в пределах одной метелки

Сорт	Общее число зерновок в метелке	В том числе						Всего сорно-полевых зерновок
		белых	зеленых	серых	розовых	красных	коричневых	
ЗРОС 17	73,7	13,9	19,0	11,1	19,5	10,2	0,1	29,8
	100,0	18,84	25,77	15,14	26,42	13,82	0,01	40,25
ельный Скомс	73,1	40,9	9,50	4,0	18,7	—	—	18,7
	100,0	55,95	13,005	47	25,58	—	—	25,58
раснодарский 424	81,9	33,60	30,90	7,30	10,1	—	—	10,1
	100,0	41,03	37,22	8,92	12,33	—	—	12,33
РОС 3716	76,3	46,0	16,5	1,1	12,7	—	—	12,7
	100,0	60,29	21,62	1,45	16,64	—	—	16,64
еравшанка 2586	79,3	35,1	20,3	8,40	14,4	—	1,1	15,5
	100,0	44,26	25,60	10,59	18,17	—	1,38	19,55
ихроа 213	52,2	31,10	8,40	0,30	12,30	—	0,1	12,40
	100,0	59,60	16,10	0,57	23,56	—	0,17	24,3
убовский 129	93,0	70,5	15,5	—	7,00	—	—	7,00
	100,0	75,8	16,67	—	7,53	—	—	7,53
РОС 5352	72,20	35,80	14,40	5,20	16,80	—	—	16,80
	100,0	49,98	19,94	7,21	23,27	—	—	23,27
ендзо	47,00	30,00	5,10	0,5	11,40	—	—	11,40
	100,0	63,83	10,84	1,05	24,28	—	—	24,28
змаильский 108	116,1	47,8	35,50	3,00	19,80	—	—	29,80
	100,0	41,17	30,58	2,59	25,66	—	—	25,66
краинский 46	85,70	37,40	32,70	2,00	13,60	—	—	13,60
	100,0	43,63	38,17	2,33	15,87	—	—	15,87

Примечание. Над чертой — абсолютное число, под чертой — процент.

ссы, свойственные половым гибридам при скрещивании экологически от-
ленных форм и приводящие к появлению в большом разнообразии форм,
алогичных сорно-полевым и дикорастущим видам рода *Oryza* L.

Аналогичный характер формообразовательных процессов наблюдала
еже Е. Д. Пальчикова ⁽²⁾ у ячменя и овса в Хибинах.

Природа этих явлений еще не вскрыта и до сих пор не получила научно обоснованных объяснений. Решение этого вопроса, как нам представляется, должно вытекать из филогенеза современных культурных растений.

В. Л. Комаров ⁽³⁾ указывал, что «культурные растения за немногими исключениями одомашненных видов представляют собою достижения культуры и в дикой природе никогда не существовали» (стр. 235) и далее, что они «... выработались благодаря одновременному введению в культуру нескольких близких видов или подвидов с последующим их скрещиванием» (стр. 230). В этой связи у покрытосеменных растений В. Л. Комаров ⁽⁴⁾ различает три типа видов: 1) чистые виды, равные видам рода *Pipus*; 2) криптогибриды, скрытые гибриды, и 3) признанные гибриды, феногибриды. Следовательно, современные культурные растения представляют собою либо криптогибриды, либо феногибриды.

По современным представлениям ^(1, 3, 5), в формировании посевного риса (*Oryza sativa* L.) принимали участие несколько дикорастущих видов рода *Oryza* L., и поэтому его можно рассматривать как типичного представителя криптогибридов.

Основываясь на работах И. В. Мичурина ⁽⁶⁾ и данных экспериментальной генетики, можно полагать, что стабилизация форм и видов при гибридизации осуществляется на базе сбалансированности геномов, хромосомного набора и генного состава, протекающего при определенных условиях внешней среды. Однако сбалансированность, как показывают наблюдения над искусственно полученными константными гибридами ⁽⁷⁻⁹⁾, не является абсолютной, и при соответствующих условиях среды, не свойственных их природе, протекают процессы «вторичного» расщепления, т. е. нарушается ранее установившаяся сбалансированность геномов, хромосом или генов. В этой связи случаи бурного формообразования в посевах риса с появлением родоначальных форм и видов, которые наблюдаются в условиях поймы и дельты Волги, следует рассматривать также как своеобразные процессы «вторичного» расщепления полигибридных сортов посевного риса.

В результате изучения агротехники риса нами установлены определенные приемы, позволяющие парализовать процессы формообразования и, тем самым, сохранять ценные свойства районированных для условий поймы и дельты Волги сортов риса. В то же время было доказано, что формообразовательные процессы в посевах риса протекают не при всяких условиях, а лишь при строго определенных, и в частности наиболее интенсифицируются при периодическом затоплении и на фонах низкой агротехники.

Поступило
30 I 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Р. Ю. Рожевиц, Тр. прикл. бот., генет. и сел., 27, № 4 (1931). ² Е. Д. Пальчикова, Яровизация, № 4(25) (1939). ³ В. А. Комаров, Происхождение культурных растений, М.—Л., 1938. ⁴ В. Л. Комаров, Учение о виде у растений, Изд. АН СССР, 1944. ⁵ Г. Г. Гущин, Рис, М., 1938. ⁶ И. В. Мичурин, Сочинения, 1, 1939. ⁷ Е. Ф. Пальмова, Селекция и семеноводство, № 3 (1947). ⁸ А. Я. Трофимовская, Агробиология, № 2 (1953). ⁹ А. Ф. Шулдин, Селекция и семеноводство, № 12 (1950).

И. Б. БИРМАН

О СРОКАХ ФОРМИРОВАНИЯ ГОДОВЫХ КОЛЕЦ НА ЧЕШУЕ ТИХООКЕАНСКИХ ЛОСОСЕЙ И ТЕМПЕ РОСТА ГОРБУШИ

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 11 II 1960)

Так называемые годовые кольца на чешуе проходных лососей рассматриваются обычно как непосредственный результат замедления или полной приостановки роста зимой вследствие низких температур и неблагоприятных условий питания. По ширине годового кольца принято определять прирост длины тела лососей за зиму. В то же время вопрос о сроках образования годовых колец не считается в достаточной степени ясным, особенно когда речь заходит о горбуше *.

Веденский, например (2), считает, что в течение зимы горбуша совершенно не растет, годовое же кольцо в виде пояса суженных склеритов образуется на ее чешуе либо перед полной остановкой роста, либо (что Веденский считает наиболее вероятным) весной, в первые недели после его возобновления. Семко (8) также полагает, что годовое кольцо образуется у горбуши весной — в марте, но в той же работе, несколько раньше, указывает, что март в качестве срока образования годового кольца принят по аналогии с тем, что именно в это время образуются годовые кольца у лососей, живущих постоянно или длительное время в пресной воде. Точные же сроки образования годовых колец не были установлены, так как в море с наступлением зимы лососи исчезали из поля зрения исследователей.

Впервые материалы, характеризующие рост и биологическое состояние лососей в период зимовки в морских водах, получены лишь в 1959 г. Просмотр чешуи горбуши, добытой в апреле этого года на большой акватории, главным образом к югу от Алеутской гряды, позволяет внести в представления о росте этого лосося весьма существенные поправки. 47 экземпляров горбуши были добыты в пределах поверхностных изотерм 3,5—8,5°. Полагаем, что примерно в этих или очень близких температурных границах они и провели зиму, поскольку теплонакопление в приалеутских водах Тихого океана в марте — апреле только еще начинается и скорость его в это время совершенно незначительна. Как мы уже указывали (1), горбуша, зимующая к югу от Алеутской гряды, принадлежит в основной своей массе к стаду восточной Камчатки. Рыбы достигали длины от 35 до 46 см (в среднем 41 см) и весили от 375 до 950 г. (в среднем 643 г). На чешуе уже имелось годовое кольцо и от 7 до 13 (в среднем 9,7) широких склеритов в приросте второго года.

Совершенно ясно, что такой большой прирост не мог образоваться за какой-нибудь месяц. Следовательно, годовое кольцо образуется у горбуши не в марте, а значительно раньше, и в течение зимы горбуша очень хорошо растет.

Примерное время образования годового кольца нетрудно указать. Два сеголетка горбуши, добытые 19 IX 1959 г. у юго-восточного побережья Камчатки, в бухте Вилючинской, имели на чешуе по 15 склеритов; длина их

* На чешуе горбуши все исследователи, кроме Веденского (2), различают 1 годовое кольцо, и возраст ее принято считать 1+.

была 21 см, вес 108 и 119 г (рис. 1). Имеются сведения ⁽³⁾ о массовых под-
ходах сеголетков горбуши в позднеосеннее время к западному берегу Юж-
ного Сахалина. В конце октября — ноябре годового кольца на чешуе этих
рыбок еще не бывает. Однако число склеритов уже достигает в среднем 17
и колеблется от 11 до 25. Примерно такое же число склеритов мы видим в



Рис. 1. Чешуя сеголетка горбуши (длина
рыбы 21 см, вес 119 г). 19 IX 1959 г.;
бухта Вилочинская. Увеличено

зоне первого года на чешуе взрослой
горбуши ⁽⁵⁻⁷⁾. У нашей, добытой в ап-
реле, их оказалось за первый год 12—
25 (в среднем 18,2). О размерах этих
сеголетков южно-сахалинской горбу-
ши известно ⁽⁴⁾, что в конце октяб-
ря средняя длина их была 24,3 см,
а в середине ноября 25,6 см.
Средний вес этих рыбок достигал, со-
ответственно, 149 и 158 г. Известно
также, что в декабре 1932 г. у бере-
гов Приморья горбуша имела длину
в среднем 26,6 см. Летом следующего
1933 г. эта горбуша пришла на нер-
ест. Из данных Миловидовой-Дуб-
ровской ⁽⁵⁾ видно, что средняя длина
ее уже была в это время 48,3 см, т. е.
с декабря она выросла на 21,7 см. Это
почти целиком — прирост за второй
год жизни, так как обратное расчис-
ление темпа роста, по Э. Леа, показа-
ло, что в момент образования годового
кольца средняя длина ее была 27,4
см — почти такая же, как в декабре.

Горбуша из наших апрельских
сборов в момент образования годового

кольца достигла длины в среднем 28 см (получено обратным расчислением
по Э. Леа) (рис. 2), после этого к весне выросла еще на 13 см. Рассмотрение
всех этих фактов приводит к выводу, что годовое кольцо формируется у
горбуши еще в начале зимы, вероятно, не позднее первой половины янва-
ря. Иначе было бы непонятно, каким образом успевает образоваться в при-
росте второго года, к апрелю, от 7 до 13 склеритов совершенно «летнего»
типа. Образование годового кольца связано, по-видимому, с резким похоло-
данием прибрежных вод в начале зимы и откочевкой на юг, в область
умеренных температур, где условия зимовки более благоприятны для пита-

Таблица 1

Фиксируемый момент	Увеличение возраста, мес.	Средняя длина, см	Средний вес, г	Число склеритов чешуи	Прирост			Средний месяч- ный прирост		
					длины, см	веса, г	числа склеритов	длины, см	веса, г	числа склеритов
Выклев из икры — декабрь 1957 г.										
Выход в море, закладка че- шуи — конец мая — июнь 1958 г.	5	3	3	—	—	—	—	—	—	—
Окончание периода летнего на- гула — конец сентября	4	22	120	15	19	117	15	4,7	29	3,7
Окончание перехода в район зи- мовки, формирование годового кольца — конец декабря 1958 г.	3	28	180	18	6	60	3	2	20	1
Начало нерестовой миграции — вторая половина апреля 1959 г.	4	41	643	28	13	463	10	3,2	116	2,5
Конец июня — июль. Берингово море	2,5	48,0	1242	31	7	599	3	2,8	240	1,5

Примечание. Вес гонад из показателей васа рыб исключен.

ния и роста. Более или менее четкие контуры оно получает лишь с усилением роста в следующем году, как это, по нашим наблюдениям, имеет место и у других лососей.

Мы приходим, таким образом, как и Веденский (2), к выводу, что склериты годового кольца вовсе не характеризуют условий зимовки горбуши и что совершенно ошибочно по ширине годового кольца судить о росте горбуши в зимнее время. Это значительно меняет наши представления о темпе роста горбуши вообще.

Если то, что мы знаем о сеголетках горбуши, пойманных осенью, сопоставить с нашими данными о размерах и весе восточнокамчатской горбуши в апреле и летом 1959 г. на местах зимовки и путях нерестовой миграции, то темп роста этой горбуши выразится примерно в следующих показателях (табл. 1).

Как видим, длина увеличивается у горбуши быстрее всего в первое лето жизни. Осенью темп роста значительно падает, однако с переходом на места зимовки горбуша снова начинает быстро расти. Во втором году жизни большая часть линейного прироста приходится на период зимовки. После начала нерестовой миграции рост несколько замедляется. В целом линейный рост во втором году жизни почти такой же, как в первом.

Иначе обстоит дело с весом. Примерно 85% сего веса горбуша набирает во втором году жизни и около половины — до начала нерестовой миграции на местах зимовки. Однако наиболее быстрое наращивание веса наблюдается летом, во время нерестовой миграции. Оно примерно в 8 раз быстрее, чем летом первого года.

По поводу роста чешуи необходимо отметить, что не только общее число склеритов, но и темп формирования их в первом году (точнее, в первое лето) значительно, чем во втором. Во втором году большинство склеритов (в нашем примере 10 из 13) образуется еще до начала нерестовой миграции, на местах зимовки. Ширина этих склеритов в среднем такая же, как и в первом году. Вообще, в зоне первого и второго года средняя ширина склеритов приблизительно одинакова. Но так как летом первого года они формируются гораздо быстрее, то, значит, во втором году, особенно летом, увеличение размеров чешуи резко замедляется. Таким образом, показанный в табл. 1 темп формирования склеритов характеризует темп наращивания чешуи.

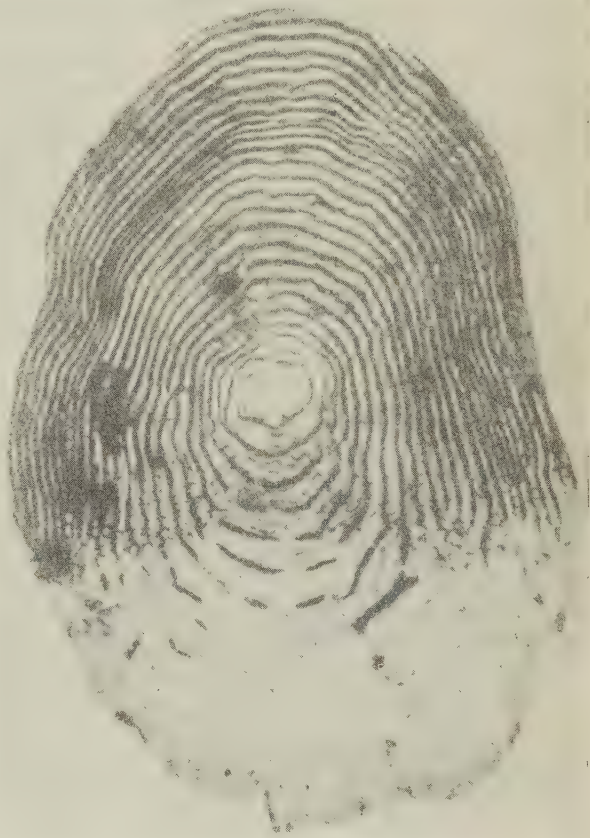


Рис. 2. Чешуя горбуши в возрасте 1+ г. (длина рыбы 41,5 см, вес 700 г). 18 IV 1959 г.; 43°00' с. ш., 173°37' в. д.
Увеличено

Таковы основные особенности роста горбуши.

В заключение несколько слов о весенней картине чешуи у других лососей.

У кижучей, пойманных во второй половине апреля, уже насчитывалось в приросте второго (последнего) морского года до 11—12 широких склеритов, при 24—29 склеритах в зоне первого года. Рыбы достигали длины в среднем 47,4 см. Следовательно, и у кижуча морское годовое кольцо образуется задолго до наступления весны.

У большинства нерок, четырех- и пятигодовалых, чешуя завершалась соответствующим по счету годовым кольцом и сверх того одним или несколькими склеритами прироста последнего года. Но у некоторых рыб годовое кольцо еще только начинало формироваться, а у других его еще не было вовсе.

В уловах кеты многие рыбы, прожившие полных 3 или 4 года, еще не имели последнего годового кольца (такие особи попадались даже в начале мая); у других оно уже было, но без малейшего прироста следующего года; у третьих такой прирост еще только начинался.

Таким образом, у этих двух лососей, в отличие от горбуши и кижуча, годовое кольцо действительно образуется весной: у красной — в основном, по-видимому, в марте, а у кеты — в апреле. Тем более ясно, что и тут оно не отражает зимних условий роста.

Камчатское отделение Тихоокеанского
научно-исследовательского института
морского рыбного хозяйства и океанографии

Поступило
8 II 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ И. Б. Бирман, Сборн. Матер. по биологии морского периода жизни дальневосточных лососей, Изд. ВНИРО, 1958, стр. 31. ² А. П. Веденский, Изв. Тихоокеанск. научно-исслед. инст. морск. рыбн. хоз. и океаногр., 41 (1954). ³ П. А. Двинин, Рыбн. хоз., 7 (1949). ⁴ А. Г. Кагановский, Изв. Тихоокеанск. научно-исслед. инст. морск. рыбн. хоз. и океаногр., 31 (1949). ⁵ Н. В. Милови́дова-Дубровская, Там же, 12 (1937). ⁶ И. Ф. Правдин, Изв. Научно-исслед. инст. озерн. и речн. рыбн. хоз., 14 (1932). ⁷ Р. С. Семко, Изв. Тихоокеанск. научно-исслед. инст. морск. рыбн. хоз. и океаногр., 14 (1939). ⁸ Р. С. Семко, Там же, 41 (1954).

Н. В. ТИМОФЕЕВ-РЕСОВСКИЙ, Е. А. ТИМОФЕЕВА-РЕСОВСКАЯ,
Г. А. МИЛЮТИНА и А. Б. ГЕЦОВА

**КОЭФФИЦИЕНТЫ НАКОПЛЕНИЯ ПРЕСНОВОДНЫМИ ОРГАНИЗМАМИ
РАДИОАКТИВНЫХ ИЗОТОПОВ 16 РАЗЛИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
И ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСОНА ЭДТА НА НЕКОТОРЫЕ ИЗ НИХ**

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 6 II 1960)

Изучение накопления живыми организмами рассеянных элементов и микроэлементов из водных растворов представляет интерес в трех отношениях: 1) с общей биогеохимической и биогеоценологической точек зрения, 2) с точки зрения изучения минерального обмена организмов, особенно в отношении микроэлементов и 3) в связи с проблемой возможных загрязнений определенных участков биосферы радиоактивными изотопами (1-7).

Используя метод меченых атомов, можно, как было показано В. И. Вернадским и А. П. Виноградовым (8, 9), легко устанавливать коэффициенты накопления водными организмами радиоизотопов, присутствующих в воде в микроконцентрациях. Коэффициентом накопления (к. н.) обозначается отношение концентрации данного радиоизотопа в соответствующем водном организме к его концентрации в воде. Нами в течение ряда лет ведутся опыты по определению к. н. различных радиоизотопов разными видами пресноводных организмов. В настоящем сообщении приводится общая сводка данных по к. н. 16 различных радиоизотопов пресноводными растениями (19 видов) и животными (17 видов), а также результаты опытов по выяснению влияния мощного водорастворимого комплексона ЭДТА (этилендиаминтетраацетат, или трилон-Б) на коэффициенты накопления 15 различных радиоизотопов пресноводными растениями и животными. Изучались коэффициенты накопления радиоизотопов фосфора, серы, кальция, железа, кобальта, цинка, германия, рубидия, стронция, иттрия, циркония, ниобия, рутения, йода, цезия и церия.

В ряде специальных опытов было показано, что при микроконцентрациях радиоизотопов к. н. существенно не зависит от их концентрации в воде. Поэтому все опыты, лежащие в основе приводимых ниже данных, проводились с концентрациями всех изучавшихся радиоизотопов порядка (по радиоактивности) 10^{-6} кюри/л. В прежних опытах было также установлено (10-12), что к. н. довольно быстро (от нескольких дней до двух недель) стабилизируются, колеблясь в дальнейшем вокруг определенной средней величины. Поэтому во всех дальнейших опытах мы сравнивали к. н., полученные на 8—32 день после внесения радиоизотопов в воду. Все опыты проводились в комнатных условиях, в стеклянных аквариумах разной величины, в зависимости от изучавшихся видов. Каждый опыт ставился в нескольких повторностях, результаты которых усреднялись; для ряда элементов и видов имеются средние величины из данных многих разновременных опытов. На рис. 1 приведена сводка по к. н. изученных радиоизотопов пресноводными растениями (всего 19 видов: три вида хары, три вида рясок, четыре вида рдестов, лютик, уруть, роголистник, пузырчатка, элодея, валлиснерия, телорез, лягушатник и водяной мох ричиокарпус) и животными (всего 17 видов: ложноконская пиявка, беззубка, шесть видов пресноводных улиток, четыре вида пресноводных рачков, три вида водяных личинок насекомых, гибриды прудового карпа с амурским саза-

ном и головастики озерной лягушки). Кроме того, для каждого радиоизотопа приведен средний к. н. для всех видов изученных растений и животных. На рис. 1 ясно видно, во-первых, что по всем элементам, кроме фосфора и стронция, к. н. растениями заметно выше, чем животными. Во-вторых, все элементы довольно резко распадаются на две группы: с высокими



Рис. 1. Коэффициенты накопления радиоизотопов 16 элементов, усредненные для 36 видов пресноводных организмов (а), для 19 видов растений (б) и 17 видов животных (в)

к. н. (порядка тысяч), куда относятся фосфор, железо, кобальт, цинк, иттрий, цирконий, ниобий и церий, и с относительно низкими к. н., куда относятся все остальные, а особенно сера, германий, йод и цезий. Исключительно высокие к. н. дают растения по железу, цинку, иттрию, ниобию и церию, а животные — по кобальту, цинку, иттрию, ниобию и церию. Самые низкие к. н. дает как у растений, так и у животных сера. В табл. 1 приведены числовые значения средних к. н. изученных радиоизотопов прес-

Таблица 1

Коэффициенты накопления радиоизотопов 16 элементов элодеей, в среднем 19 пресноводными растениями, большим прудовиком, в среднем 17 пресноводными животными и в среднем 36 видами растений и животных

Организмы	Фосфор-32	Сера-35	Кальций-45	Железо-59	Кобальт-60	Цинк-65	Германий-71	Рубидий-86	Стронций-90	Иттрий-91	Цирконий-95	Ниобий-95	Рутений-106	Йод-131	Цезий-137	Церий-144	Среднее	
																	из 11 осколков	из всех радиоизотопов
Элодея	1730	55	500	4735	3490	3110	705	500	805	2120	3800	5045	1125	535	305	5300	2555	2075
19 видов растений	1430	90	330	6860	4590	7240	350	950	535	6530	4925	7315	1800	370	520	6730	3530	2935
Большой прудовик	2530	25		125	325	155	70	75	3100	2020	270	420	130	20	215	2180	1190	775
17 видов животных	2470	15		510	2050	830	70	180	765	1080	640	380	545	20	265	2045	815	785
Общее среднее	1950	50		1685	3320	4055	210	565	650	3800	2780	3850	1170	200	390	4390	2170	1845

пресноводными растениями и животными, и теми и другими вместе; кроме того, для каждой из этих групп организмов приведены усредненные к. н. по 7 «осколочным» (Sr^{90} , Y^{91} , Zr^{95} , Nb^{95} , Ru^{106} , Cs^{137} и Ce^{144}) и по всем 16 изученным радиоизотомам. Как видно из этой таблицы, у растений средний к. н. примерно в четыре раза выше, чем у животных, а средний к. н. «осколочных» радиоизотопов несколько выше, чем к. н. всех радиоизотопов вместе взятых.

Для ускорения выделения из организма инкорпорированных излучателей применяется введение комплексонов, образующих с соответствующими радиоизотопами хорошо растворимые в воде комплексные соединения с достаточно высокими константами устойчивости (13 , 14). Изучение влияния комплексонов (особенно таких относительно хорошо изученных, как ЭДТА) на распределение и выделение инкорпорированных радиоизотопов может,

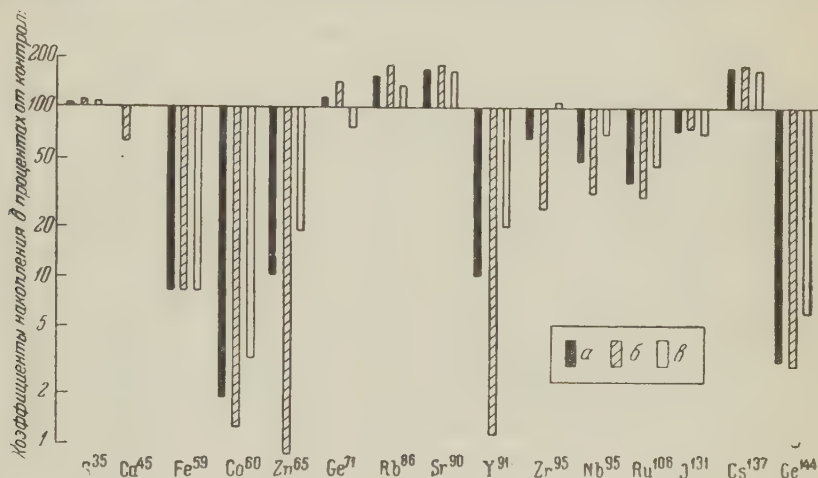


Рис. 2. Изменения коэффициентов накопления радиоизотопов 15 элементов 12 видами пресноводных организмов (а), 7 видами растений (б) и 5 видами животных (в) под влиянием ЭДТА (400 мг/л) в процентах от контроля

кроме того, служить методом анализа механизмов минерального обмена веществ (15). Нами на ряде предварительных опытов на нескольких видах пресноводных животных и растений было показано, что внесение в воду примерно эквивалентных ее солевому составу концентраций (400 мг/л) ЭДТА заметно и, по-видимому, закономерно влияет на к. н. ряда радиоизотопов ($^{16-18}$). В настоящем сообщении приводятся суммарные результаты опытов по выяснению влияния ЭДТА на к. н. 15 различных радиоизотопов семью видами растений (хара, лютик, уруть, роголистник, ряска, рдест и элодея) и пятью видами животных (ложноконская пиявка, большой прудовик, бокоплав, гибриды карпа с амурским сазаном и головастики лягушки).

На рис. 2 графически изображены процентные отношения к. н. изученных радиоизотопов при внесении ЭДТА к к. н. соответствующих элементов в отсутствие ЭДТА. На этом рисунке приведены в логарифмическом масштабе средние отклонения к. н. для всех 12 видов живых организмов: семи видов растений и пяти видов животных. Из данных рис. 2 видно, что в присутствии ЭДТА к. н. железа, кобальта, цинка, иттрия и церия резко (в 10 — 100 раз) понижаются; несколько снижается к. н. кальция, циркония, ниобия, рутения и йода; повышается к. н. рутиния, стронция и цезия; а к. н. остальных под влиянием ЭДТА практически почти не изменяется.

Полученные на 12 видах пресноводных организмов данные о влиянии ЭДТА на к. н. вполне подтверждают результаты упоминавшихся выше опытов: у разных видов влияние ЭДТА (так же, как и к. н.) количественно несколько различное, но общая закономерность (резкое или слабое сни-

жение, повышение или отсутствие заметного влияния на к. н.) для всех видов по всем изученным элементам одинакова.

Вполне понятен механизм резкого снижения к. н. железа, кобальта, цинка, иттрия и церия, некоторое снижение к. н. кальция и повышение накопления стронция. Первые пять из этих элементов обладают очень высокими константами устойчивости комплексонов с ЭДТА и почти целиком переходят в легкорастворимое мобильное состояние; кальций, вследствие достаточно высокой концентрации ЭДТА, также становится более подвижным, а стронций (константа устойчивости которого с ЭДТА заметно ниже, чем кальция), будучи аналогом кальция и не переходя в подвижный комплекс с ЭДТА, задерживается в больших количествах. Отсутствие заметного влияния ЭДТА на поведение серы, германия и йода также понятно, так как они, вероятно, не образуют соединений с ЭДТА. Заметное снижение к. н. циркония, ниобия и рутения, а также повышение к. н. рубидия и цезия вряд ли можно объяснить непосредственным воздействием ЭДТА на их поведение; вероятно, снижение к. н. первых трех и повышение к. н. рубидия и цезия объясняется резким нарушением кальциевого обмена и, в связи с этим, общего механизма минерального обмена.

Практически небезынтересно повышение накопления всеми изученными видами стронция и цезия в присутствии ЭДТА: они являются наиболее долгоживущими среди «осколочных» радиоизотопов и, кроме того, обладают высокими процентами резорбции через желудочно-кишечный тракт у млекопитающих и человека и в связи с этим их радиоизотопы являются наиболее опасными компонентами радиоактивно загрязненных вод. Возможно, что прибавление в сточные воды трилона-Б может повысить биологическую очистку радиоактивных загрязнений воды от этих радиоизотопов. Нами начаты соответствующие опыты в сериях слабoproточных водоемов. Теоретический интерес продолжения опытов по изучению коэффициентов накопления и экспериментальных воздействий на них сводится, как уже упоминалось выше, к установлению конкретной биогеохимической роли различных организмов и биогенозов, а также к возможности изучения некоторых механизмов минерального обмена.

Отдел биофизики и радиобиологии
Биологического института
Уральского филиала Академии наук СССР
Зоологический институт
Академии наук СССР

Поступило
11. I 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. И. Вернадский, Биосфера, Л., 1926. ² В. И. Вернадский, Биогеохимические очерки, Изд. АН СССР, 1940. ³ А. П. Виноградов, Усп. хим., 7 (1938). ⁴ А. П. Виноградов, Почвоведение, № 7, 348 (1945). ⁵ В. Н. Сукачев, ДАН, 47, № 6 (1945). ⁶ В. Н. Сукачев, Тр. 2 Всесоюз. геогр. съезда, 1, М., 1948. ⁷ Н. В. Тимофеев-Ресовский, Бот. журн., 43, № 3 (1958). ⁸ В. И. Вернадский, ДАН, сер. А, № 2 (1929). ⁹ В. И. Вернадский, А. П. Виноградов, ДАН, сер. А, № 6 (1934). ¹⁰ Е. А. Тимофеева-Ресовская, Э. И. Попова, Г. Г. Поликарпов, Бюлл. МОИП, сер. биол., 63, № 3 (1958). ¹¹ Е. А. Тимофеева-Ресовская, Н. В. Тимофеев-Ресовский, Бюлл. МОИП, сер. биол., 63, № 5 (1958). ¹² Е. А. Тимофеева-Ресовская, Н. А. Тимофеева, Н. В. Тимофеев-Ресовский, Бюл. МОИП, сер. биол., 64, № 5 (1959). ¹³ Д. И. Семенов, Сборн. работ лаб. биофизики Уральск. фил. АН, в. 1, Свердловск, 1957. ¹⁴ Д. И. Семенов, И. П. Трегубенко, Сборн. работ лаб. биофизики Уральск. фил. АН, в. 1, Свердловск, 1957. ¹⁵ Д. И. Семенов, Бюлл. Уральск. отд. МОИП, в. 1, Свердловск, 1958. ¹⁶ Е. А. Тимофеева-Ресовская, Тр. Сов. комплексн. Уральск. фил. АН, Свердловск, 1959. ¹⁷ Е. А. Тимофеева-Ресовская, Н. В. Тимофеев-Ресовский, ДАН, 130, № 1 (1960). ¹⁸ А. Б. Гецова, Е. А. Тимофеева-Ресовская, Н. В. Тимофеев-Ресовский, ДАН, 130, № 2 (1960).

Г. К. САЕВ, Ат. Т. ИЛКОВ, К. Ив. МАРКОВ, К. Г. КОЛЧАКОВ

ФИКСАЦИЯ $C^{14}O_2$ ПЕНИЦИЛЛИНОУСТОЙЧИВЫМИ СТАФИЛОКОККАМИ

(Представлено академиком В. Н. Шапошниковым 9 VII 1959)

У устойчивых к пенициллину стафилококков наблюдается стимулирование их развития последним. Установлено, что для пенициллиноустойчивых стафилококков пенициллин является фактором роста, замещающим тиамин⁽¹⁾. Анализ этого явления показал, что ростовым эффектом обладают не только пенициллин, но и некоторые родственные ему производные — пенициллоиновая и пенилловая кислоты — и что при этом из пенициллина образуется не тиамин, а какой-то другой фактор роста, вероятно близкий к биотину^(2,3).

Задачей настоящей работы было исследовать влияние пенициллина на включение $C^{14}O_2$ в клетки (реакция Вуда и Веркмана⁽⁴⁾) пенициллиноустойчивых стафилококков для выяснения значения биотина в этом процессе⁽⁵⁾, и сравнения отношений между пенициллином и биотином в метаболизме пенициллиноустойчивых стафилококков.

Опыты производились с устойчивым к пенициллину штаммом *Staphylococcus aureus* 671 (устойчивость 1000 Е/мл) с четко выраженным ростовым действием пенициллина, с пенициллиночувствительным штаммом *Staph. aureus* 209 (устойчивость 0,03 Е/мл) и полученным культивированием на содержащих пенициллин средах его устойчивым вариантом — *Staph. aureus* 209-Р (устойчивость 5000 Е/мл).

Предварительными опытами установлено, что эффект исследуемых веществ не доказывается статистически достоверно при культивировании стафилококков на обыкновенных питательных средах, из-за насыщения микробной клетки стимулирующими рост факторами. Поэтому опыты проводились с 36-часовыми культурами на свободной от витаминов питательной среде, содержащей в 1 литре 4 г гидролизата казеина, свободного от витаминов, 5 г K_2HPO_4 , 4 г глюкозы, $1,6 \cdot 10^{-4}$ молей никотиновой кислоты и $3 \cdot 10^{-9}$ молей тиамина. Стафилококки отделяли центрифугированием, промывали трехкратно водой и инкубировали 2 часа при 40° в 2,5 мл в указанной питательной среде, содержащей биотин, пенициллин и тиамин с конечной концентрацией 10^{-6} мол/л. Количество $NaHC^{14}O_3$ составляло 2 μ Си в пробе, биомасса микроорганизмов по азоту 3,4—4,6 мг/мл, рН 7,4. После инкубации микроорганизмы промывали трехкратно физиологическим раствором, суспендировали в смеси 0,5 мл этилового спирта и 0,5 мл эфира, после чего добавляли 2,0 мл 2 N трихлоруксусной кислоты и через суспензию продували в течение 90 мин. азот. После центрифугирования бактериальную массу обрабатывали 0,5 N NaOH. Для измерения радиоактивности брали пробы по 0,6 мг белкового азота. Радиоактивность измеряли торцовым счетником Гейгера — Муллера, при теоретически вычисленной эффективности 5%. Полученные результаты выражали в импульсах в минуту и обрабатывали по методу вариационной статистики. В табл. 1 приведены средние значения двух параллельных проб. Вероятное отклонение отдельного определения составляет $\pm 2\%$.

Полученные результаты показывают, что у пенициллиноустойчивого штамма 671 биотин активирует фиксацию $C^{14}O_2$. Избыток тиамин вызывает процессы декарбоксилирования и включение $C^{14}O_2$ по сравнению с контролем снижается. Действие пенициллина близко к действию биотина, хотя и

Таблица 1

Включение $C^{14}O_2$ в клетки стафилококков в присутствии факторов роста

Штамм	Конт-роль	Биотин	Пени-циллин	Тиа-мин
Staph. aureus 671	839 100	1128 134	1006 120	727 87
Staph. aureus 209-P	297 100	365 123	344 116	293 99
Staph. aureus 209	248 100	288 132	147 68	257 118

Примечание. Над чертой — полученные имп/мин, под чертой — те же величины в процентах к контролю.

не дают оснований считать пенициллин или образовавшийся из него фактор роста идентичным биотину.

С повышением устойчивости к пенициллину процесс фиксации углекислоты усиливается. Возможно, что это связано с наблюдавшейся у пенициллиноустойчивых стафилококков автотрофностью ⁽⁶⁾. По-видимому, у пенициллиночувствительного варианта тиамин активирует включение углекислоты, а у пенициллиноустойчивого участвует в процессах декарбоксилирования.

Высший медицинский институт
София, Болгария

Поступило
15 VI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. К. Саев, К. Ив. Марков, ДАН, 111, 1121 (1956). ² К. И. Марков, G. K. Saev, Zbl. Bakteriол., Abt. I, Orig. 167, 216 (1956). ³ К. И. Марков, G. K. Saev, Zbl. Bakteriол., Abt. I, Orig. 168, 303 (1957). ⁴ H. G. Wood, C. H. Werkman, Biochem. J., 30, 48 (1936); 32, 1262 (1938). ⁵ G. E. Wessman, C. H. Werkman, Arch. Biochem., 26, 214 (1950). ⁶ E. F. Gale, A. W. Rodwell, J. Gen. Microbiol., 3, 127 (1949).

Л. Ф. ПОМАЗАНСКАЯ

**ВЛИЯНИЕ ОБЩЕГО РЕНТГЕНОВСКОГО ОБЛУЧЕНИЯ
НА АКТИВНОСТЬ КИСЛОЙ И ЩЕЛОЧНОЙ ФОСФАТАЗ
МОЗГА, ПЕЧЕНИ И СЕЛЕЗЕНКИ КРЫС**

(Представлено академиком А. В. Палладиным 4 II 1960)

При изучении влияния ионизирующей радиации на обмен веществ большой интерес представляет вопрос о действии радиации на ферменты, изменение которых может быть причиной метаболических нарушений, возникающих в животном организме под влиянием облучения. Несмотря на большое количество работ по этому вопросу, роль ферментов в радиационном поражении обмена веществ остается до сих пор недостаточно выясненной.

Задача настоящей работы заключалась в изучении влияния общего облучения крыс рентгеновскими лучами на активность кислой и щелочной фосфатаз мозга, печени и селезенки в ранние и более отдаленные после облучения сроки. Параллельное изучение активности ферментов в трех тканях давало возможность сопоставлять результаты действия радиации на эти ферменты в тканях с различной степенью радиочувствительности.

Было проведено 3 серии опытов: в I серии изучалось влияние радиации на активность кислой и щелочной фосфатаз коры больших полушарий мозга, печени и селезенки взрослых крыс. Взрослые белые крысы штамма Вистар обоего пола весом 200—260 г подвергались общему облучению рентгеновскими лучами аппаратом РУМ-11 при следующих условиях: 190 кв, 10 ма, фильтры 0,5 мм Cu + 0,5 мм Al, кожно-фокусное расстояние 40 см, мощность дозы 37 г/мин, общая доза 500 и 2000 г (в воздухе).

Контрольные и опытные животные лишались пищи за 20 час. до опыта. Животные убивались обезглавливанием через 30 мин., 1, 2, 4, 6 час. и 2 и 7 суток после облучения. Головной мозг, печень и селезенка быстро извлекались и помещались на лед. Из тканей указанных органов готовились гомогенаты на ледяной дистиллированной воде. Активность кислой фосфатазы определялась по методу Флекснер и Флекснер (1) в ацетатном буфере, содержащем β -глицерофосфат натрия, при pH 5,0. Для щелочной фосфатазы применялся вероналовый буфер с тем же субстратом при pH 8,9. Инкубация гомогенатов мозга с субстратом продолжалась 1 час, а гомогенатов печени и селезенки 15 мин. при 37°. Показателем активности ферментов служило количество фосфора (в микрограммах), отщепленного от субстрата в расчете на 100 мг свежей ткани за 1 час. Неорганический фосфор определялся по методу Фiske и Субарроу при помощи электрофотокolorиметра. Изучение фосфатаз у контрольных и опытных животных производилось в один и тот же день. Активность ферментов тканей облученного животного выражалась в процентах от активности своего контроля. Всего было обследовано 100 контрольных и 100 облученных крыс.

В результате определения активности кислой и щелочной фосфатаз в тканях контрольных животных были получены следующие величины активности:

	Кислая фосфатаза	Щелочная фосфатаза
Кора больших полушарий мозга	$78,0 \pm 1,70$ ($\sigma = \pm 17$)	$76,0 \pm 2,1$ ($\sigma = \pm 20$)
Печень	$812,0 \pm 24,5$ ($\sigma = \pm 223$)	$68,0 \pm 3,5$ ($\sigma = \pm 28$)
Селезенка	$876,0 \pm 23,3$ ($\sigma = \pm 233$)	$181,0 \pm 6,2$ ($\sigma = \pm 62$)

Следует отметить, что абсолютные значения активности обеих фосфатаз всех исследованных тканей контрольных животных сильно колеблются. Попытка связать большой разброс величин активности с полом и возрастом а также сезонностью не удалась.

Изучение активности фосфатаз в коре больших полушарий мозга крыс после общего облучения в дозах 500 и 2000 г не выявило статистически достоверных изменений активности ферментов ни в ранние, ни в более отдаленные после облучения сроки (табл. 1).

Таблица 1

Активность кислой и щелочной фосфатаз мозга, печени и селезенки после общего рентгеновского облучения крыс в дозах 500 и 2000 г (в процентах к своему контролю)

Время после облучения	Доза, г	Кора больших полушарий мозга		Печень		Селезенка	
		к. ф.	щ. ф.	к. ф.	щ. ф.	к. ф.	щ. ф.
30 мин.	500	97	96	101	87	100	121*
	2000	93	96	101	108	92	154*
1 час	500	100	100	102	98	124*	111*
	2000	86	107	84	96	114*	174*
2 часа	500	94	108	107	97	107*	120
	2000	99	108	97	110	104	118*
4 часа	500	106	96	104	107	124*	136*
	2000	108	86	84*	125	106	107
6 час.	500					140*	196*
	500	109	104	104	100	134*	170*
48 час.	2000	111	100	82*	111*	176*	106
7 суток	500	100	102	99	105	112*	113*

Примечания. 1. Статистически достоверные ($P < 0,05$) изменения отмечены звездочкой. 2. к. ф. — кислая фосфатаза, щ. ф. — щелочная фосфатаза.

Общее облучение в дозе 500 г не сказывается на активности обеих фосфатаз печени. При облучении 2000 г наблюдаются небольшое, статистически достоверное снижение активности кислой фосфатазы через 4 и 48 час. после облучения и некоторая тенденция к повышению щелочной фосфатазы.

Из табл. 1 видно, что активность обеих фосфатаз селезенки начинает претерпевать изменение очень скоро после облучения. Статистически достоверное увеличение активности щелочной фосфатазы при обеих дозах наблюдается через 30 мин. после облучения, а кислой — через 1 час. Максимальное увеличение активности в пределах изученных сроков для обеих фосфатаз наблюдается на 6 и 48 часы после облучения, причем активность щелочной фосфатазы нарастает в большей степени, чем кислой. Полученные данные не дают четкого представления о зависимости степени увеличения активности фосфатаз селезенки от дозы. В литературе имеются указания на наличие подобной зависимости при общем облучении животных только в дозах от 25 до 400 г⁽²⁾ и на отсутствие ее при облучении большими дозами⁽³⁾.

Отсутствие влияния ионизирующей радиации на активность ферментов печени и мозга наблюдалось в ряде исследований^(2,4-6). Однако имеются и иные данные. При общем облучении крыс в дозе 800—1200 г было установлено сильное падение активности дегидраз мозга уже через 20 мин. после облучения⁽⁷⁾. Резкое, достигающее до нуля, падение активности щелочной фосфатазы мозга и печени через 42 часа после облучения в дозе 500 г было обнаружено Джерардуччи⁽⁸⁾. Сильное падение активности наблюдалось и через 72 и 240 час. после облучения.

Поскольку в работе Джерардуччи изучалась также щелочная фосфатаза (как и в настоящей работе), но получены результаты, отличные от наших, необходимо было повторить его эксперименты с точным соблюдением применявшихся им условий и методики (9). Это и явилось содержанием II серии опытов.

Главное отличие этих опытов от описанных в I серии заключалось в том, что облучению подвергались молодые 70-граммовые крысы (примерно 1,5-месячные), которые забивались через 42 и 72 часа после облучения. Кроме того, определение активности фосфатаз производилось не сразу после умерщвления животных, а через сутки, в течение которых тканевые гомогенаты сохранялись при температуре 2--3°. Мозг брался в опыт целиком. Было обследовано 78 крыс: из них 39 контрольных и 39 облученных.

Полученные результаты показали (табл. 2), что общее облучение 1,5-месячных крыс в дозе 500 г при соблюдении вышеописанных условий опыта вызывало через 42 часа небольшое, но статистически достоверное (для щелочной фосфатазы $P < 0,01$, для кислой $P < 0,001$) уменьшение активности обеих фосфатаз печени. Уменьшение активности в среднем составляет 13% от контроля для кислой фосфатазы и 23% для щелочной. Ни в одном случае из 27 не было обнаружено резкого падения активности. По данным Джерардуччи, через 72 часа после облучения активность щелочной фосфатазы все еще значительно ниже нормы. В нашей работе это не подтвердилось, активность обеих фосфатаз печени через 72 часа не отличалась от контроля. Уменьшения активности фосфатаз мозга не наблюдалось ни через 24, ни через 72 часа после облучения (табл. 2).

В I серии опытов не было обнаружено падения активности фосфатаз печени через 48 час. после облучения 500 г, т. е. в срок наиболее близкий к изучавшемуся во II серии (42 часа). По-видимому, эта разница в результатах связана с методикой определения ферментативной активности, применявшейся во II серии, так как в опытах, проведенных на 70-граммовых крысах, но в условиях, описанных для I серии, снижения активности фосфатаз печени через 42 часа не наблюдалось.

Известно, что поражения, вызванные радиацией, в некоторых случаях могут проявиться только при дополнительном воздействии какого-либо другого повреждающего фактора (например, повышенной температуры). Цель III серии опытов заключалась в попытке выяснить, не вызывает ли облучение скрытых повреждений ферментов мозга, которые могли бы быть выявлены при дополнительном воздействии на гомогенаты мозга облученных животных повышенной температуры. Опыты проводились на взрослых крысах, активность кислой и щелочной фосфатаз мозга изучалась через 1 и 4 часа после облучения в дозах 500, 2000 и 10 000 г.

Было проведено два варианта опытов: 1) действие повышенной температуры (500 и 60°) во время часовой инкубации фермента с субстратом (глицерофосфат натрия); 2) действие повышенной температуры (40 и 50°) в течение 10 мин. на гомогенат до его взаимодействия с субстратом и затем часовая инкубация гомогената с глицерофосфатом при условиях, описанных в I серии опытов (37°).

Оба варианта опытов не выявили какой-либо разницы в активности фосфатаз мозговой ткани облученных и контрольных животных.

Таким образом, нам не удалось выявить явных или скрытых радиационных изменений активности кислой и щелочной фосфатаз мозга. В селезенке наблюдалось отчетливое повышение активности обоих ферментов уже в те-

Таблица 2

Активность кислой и щелочной фосфатаз печени и мозга 70-граммовых крыс после облучения в дозе 500 г (в процентах к своему контролю)

Время облучения	Число животных	Мозг		Печень	
		к. ф.	щ. ф.	к. ф.	щ. ф.
42 часа	27	99	95	87	77
72 часа	12	96	94	100	99

чение первого часа после облучения, что хорошо согласуется с литературными данными, касающимися другого представителя фосфатаз (¹⁰). Изменения активности фосфатаз печени значительно менее отчетливы.

Институт физиологии им. И. П. Павлова
Академии наук СССР

Поступило
20 I 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. Flexner, L. B. Flexner, J. Cell. and Comp. Physiol., **31**, № 3, 311 (1948). ² K. P. Du Bois, D. F. Petersen, Am. J. Physiol., **176**, № 2, 282 (1954). ³ H. Breuer, H. K. Parchwitz, Strahlentherapie, **108**, № 1, 93 (1959). ⁴ S. Ludewig, A. Chanutin, Arch. Biochem., **29**, № 2, 441 (1950). ⁵ М. А. Преснов, Вестн. рентгенол. и радиол., **2**, 6 (1955). ⁶ Е. А. Прокудина, Мед. радиол., **6**, 46 (1956). ⁷ М. Б. Гинзбург, Е. М. Пандре, Н. М. Бинус, Биохимия, **22**, № 3, 467 (1957). ⁸ D. Gherarducci, Bull. Soc. Ital. Biol., **29**, № 7, 1493 (1953). ⁹ D. Gherarducci, Acta Neurologica, **8**, № 3, 434 (1953). ¹⁰ M. Ord, L. Stocken, Brit. J. Radiol., **28**, № 329, 279 (1955).

Ст. РОБЕВ и Св. ТОДОРОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ N-ФЕНИЛБЕНЗАМИДИНА,
N-ФЕНИЛ-2-ФУРАМИДИНА И N-ФЕНИЛАМИДИНА
ТИОФЕН-2-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ НА ЛУЧЕРЕЗИСТЕНТОСТЬ
БАКТЕРИАЛЬНЫХ СУСПЕНЗИЙ *B. ANTHRACIS*, *B. CEREUS*,
CAND. ALBICANS И *STAPHYLOCOCCUS AUREUS* ПРИ ОБЛУЧЕНИИ
ГАММА-ЛУЧАМИ CO^{60}

(Представлено академиком А. И. Опариным 5 VI 1959)

Как было указано в прежних работах (¹⁻³), амидины обладают хорошими защитными против облучения свойствами как при опытах на мышах, так и при облучении гамма-лучами суспензий *Escherichia coli*. Радиобиологическое исследование этих соединений представляет интерес в том отношении, что характер их строения позволяет получить в их молекуле широкие структурные комбинации, дающие возможность большого выбора стереоизомеров, обладающих повышенной лучезащитной способностью. В химическом отношении амидины представляют интересное исключение среди других радиопротекторов: они не содержат в своей молекуле SH-групп и не обладают восстановительными свойствами, которые могли бы способствовать обеднению облучаемой среды кислородом.

Задачей нашей работы было проследить более детально влияние этих соединений на радиорезистентность некоторых микроорганизмов. Так как лучезащитные свойства амидинов не могут быть объяснены существующими теориями химической лучевой защиты, то их экспериментальное радиобиологическое исследование могло бы пролить известный свет и на вопрос о механизме радиозащиты вообще.

Материал и метод. Определение степени лучевого воздействия на бактериальные суспензии мы производили путем подсчета числа выживших клеток по их способности давать колонии (^{4,5}). В качестве тест-объектов были взяты *B. anthracis*, *B. cereus*, *Cand. albicans* и *Staph. aureus*-209: первые три штамма из Государственного контрольного института, а четвертый — из нашей бактериологической лаборатории. Из указанных штаммов мы получали бактериальные суспензии из 20-часовых агаровых культур, с которых смывалась бактериальная масса и промывалась трехкратно физиологическим раствором. После последнего промывания клетки были ресуспендированы в физиологическом растворе и в таком виде сохранялись в холодильнике при 4°.

Облучение бактериальных проб мы проводили в тонкостенных кюветах размерами 100 × 10 мм с постоянным объемом суспензии 0,5 мл при pH 7,0. Температура во время облучения обычно поддерживалась в пределах 15—18°. После облучения пробы разбавлялись физиологическим раствором, после чего 0,05 мл высевалось на питательный агар. Приводимые ниже данные представляют среднее из трех посевов для каждой пробы.

Источником гамма-лучей служила кобальтовая установка ГУТ-400.

Амидины были синтезированы из соответственных альдегидарилгидразонов путем их молекулярной перегруппировки в присутствии амида натрия (^{6,7}). Очистка их производилась перекристаллизацией из разбавленного алкоголя, а потом из петролейного эфира. Для работы применялись 1%-е уксуснокислые растворы амидинов с pH 5 и с последующим разбавлением.

Результаты. Исследования с *B. anthracis* и *B. cereus* были проведены при дозе гамма-лучей в 300 кг. Относительно большая резистент-

ность *B. anthracis* к воздействию ионизирующих излучений известна давно (8). Эта особенность послужила одной из причин включения его в наше исследование. Наши опыты показали, что и *B. cereus* обладает такой же высокой радиорезистентностью. С другой стороны, было установлено, что оба микроорганизма не изменяют своей радиочувствительности в присутствии использованных амидиновых соединений (табл. 1). Для сравнения были

Таблица 1

Число бактериальных клеток, выживших после облучения гамма-лучами.
Исходная концентрация суспензии *B. anthracis* $1,30 \cdot 10^6$ кл/мл, суспензии *B. cereus* $3,00 \cdot 10^4$ кл/мл. Доза облучения 300 γ-кг

Микроорганизмы	Амидины	Разведение амидинов				
		500	1000	1500	2000	9000
<i>B. cereus</i>	αTA	$6,4 \cdot 10^2$	$7,1 \cdot 10^2$	$8,3 \cdot 10^2$	$7,4 \cdot 10^2$	$7,3 \cdot 10^2$
	NPA	$6,7 \cdot 10^2$	$5,8 \cdot 10^2$	$8,2 \cdot 10^2$	$8,1 \cdot 10^2$	$8,0 \cdot 10^2$
	αFA	$1,0 \cdot 10^3$	$8,7 \cdot 10^2$	$6,4 \cdot 10^2$	$7,9 \cdot 10^2$	$6,9 \cdot 10^2$
	Контроль	$8,5 \cdot 10^2$; $6,9 \cdot 10^2$; $6,3 \cdot 10^2$; $8,2 \cdot 10^2$				
<i>B. anthracis</i>	αTA	$1,0 \cdot 10^3$	$1,1 \cdot 10^3$	$9,2 \cdot 10^2$	$1,4 \cdot 10^3$	$1,1 \cdot 10^3$
	NPA	$9,9 \cdot 10^2$	$1,2 \cdot 10^3$	$8,9 \cdot 10^2$	$9,0 \cdot 10^2$	$1,3 \cdot 10^3$
	αFA	$8,1 \cdot 10^2$	$1,0 \cdot 10^3$	$9,4 \cdot 10^2$	$9,7 \cdot 10^2$	$9,0 \cdot 10^2$
	Контроль	$1,0 \cdot 10^3$; $1,2 \cdot 10^3$; $9,3 \cdot 10^2$; $9,1 \cdot 10^2$				

проведены параллельные опыты с цистеамином (в виде его салицилата (9)), причем оказалось, что и цистеамин не имеет никакого влияния на радиорезистентность *B. anthracis* и *B. cereus*.

Клеточные суспензии из *Cand. albicans* (доза гамма-лучей 50 кг), хотя и в узком диапазоне концентраций амидинов, обнаружили четкую радиорезистентность. Полученные результаты представлены на рис. 1. Так как данные, характеризующие радиозащитные свойства амидинов, колебались в пределах точности применяемого метода, мы объединили результаты для всех трех амидинов (αTA, NPA и αFA) в одной кривой. Из рис. 1 видно, что наибольший эффект можно получить, применяя разведения от 1 : 500 до 1 : 2500; при более высоких разведениях кривая выживания обработанных амидинами бактериальных культур довольно быстро снижается и уже при 1 : 4000 не отличается от контроля.

В суспензиях из *Staphylococcus aureus* испытанные нами амидины оказались не радиопротекторами, а радиосенсибилизаторами. Радиосенсибилизирующая способность, очень слабая у αTA и NPA, весьма отчетливо выражена для αFA (рис. 2). Повышение повреждаемости *Staph. aureus* под влиянием облучения в присутствии αFA начинается при разведениях порядка 1 : 3000, удерживается почти на постоянном уровне вплоть до разведения 1 : 30 000 и при больших разведениях постепенно исчезает.

Обсуждение результатов. Как было отмечено выше, мы не обнаружили никакого влияния испытанных нами амидинов на радиорезистентность *B. anthracis* и *B. cereus*. Этот факт можно объяснить наличием большого количества воскоподобных веществ в клеточных оболочках этих микроорганизмов, что препятствует прониканию амидиновых соединений через цитоплазматическую мембрану. Это предположение подтверждается также опытами с суспензиями *B. anthracis* и *B. cereus*, не облученными, но лишь обработанными растворами амидинов. Оказалось, что даже при содержании амидинов в бактериальной суспензии в количестве 1% микробное число совпадает с таковым в контроле. Это можно объяснить только тем, что клеточные оболочки непроницаемы для амидинов, так как, проникнув через мембрану в таких высоких концентрациях, амидины не могли не оказать действия на внутренние составные части клеток.

Опыты по изучению радиозащиты *Cand. albicans* с использованием амидинов αTA, NPA и αFA показали, что эти соединения являются хорошими

радиопротекторами для этого микроорганизма. Однако полученная радиорезистентность оказалась ниже тех, которые были получены ранее в опытах с *E. coli* (3).

Чрезвычайно существенным фактом является обнаружение радиосенсибилизирующих свойств у α FA в суспензиях *Staphylococcus aureus* при облучении их гамма-лучами. Тот факт, что α FA, являющаяся радиопротектором для одних микроорганизмов, может действовать как радиосенсибилизатор по отношению к другим, наводит на мысль, что усиление или ослабление лучевой устойчивости под влиянием данного агента не представляют его изолированных и постоянных свойств, а между ними имеется связь, указывающая на возможность перехода от одного к другому.

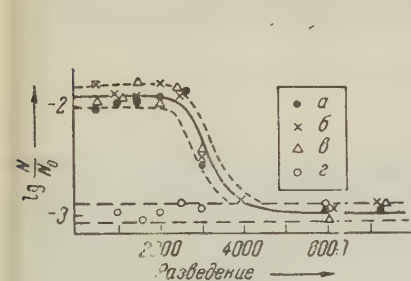


Рис. 1. Кривые выживаемости *Cand. albicans* при облучении гамма-лучами в присутствии амидинов. Доза облучения 50 γ-кг. $N_0 = 1,05 \cdot 10^6$. а — α TA, б — NPA, в — α FA, г — контроль

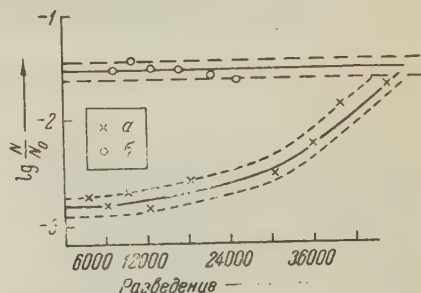
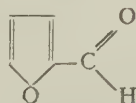
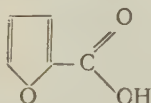


Рис. 2. Кривые сенсibilизации *Staph. aureus* при облучении гамма-лучами в присутствии α FA. Доза облучения 35 γ-кг. $N_0 = 2,73 \cdot 10^6$. а — α FA, б — контроль

Так как различие между α TA и NPA, с одной стороны, α FA, с другой, заключается только в наличии фуранового кольца у α FA, то можно было бы допустить, что именно это кольцо определяет повышение радиочувствительности *Staph. aureus* в присутствии α FA. Для проверки были испытаны некоторые другие соединения, содержащие в своей молекуле 2-фуриловый радикал:

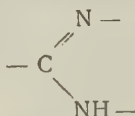


фурфурол



фуран-2-карбоновая кислота

Однако оба они не оказали никакого влияния на действие гамма-лучей на *Staph. aureus*. Этот результат позволяет предполагать, что для проявления радиосенсибилизирующих свойств у α FA в суспензии *Staph. aureus* существенную роль играет не только наличие группировки



но и ее пространственное отношение к фурановому кольцу.

Институт специализации и усовершенствования врачей
София, Болгария

Поступило
5 VI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ст. Робев, ДАН, 121, 84 (1958). ² Ст. Робев, Совр. медицина, 9 (11), 36 (1958). ³ Св. Тодоров, Ст. Робев, Докл. Болг. АН, 12, 89 (1959). ⁴ В. Тиманов, Д. Гольдфарб, Основы эксп. мед. бактериол., 1958, стр. 249. ⁵ А. Холлендер, Г. Стейплтон, Матер. межд. конф. по атомн. энергии, 1955, 11, стр. 383. ⁶ Ст. Робев, ДАН, 101, 277 (1955). ⁷ St. Robev, Chem. Ber., 91, 242 (1958). ⁸ H. Chambers, S. Russ, Proc. Roy. Soc. Med., 5, 198 (1912). ⁹ Ф. Рачинский, Н. Славчевская, Д. Иоффе, ЖОХ, 28, 2999 (1958).

Г. Е. ФРАДКИН и Ю. П. ВИНЕЦКИЙ

ХАРАКТЕР ПОВРЕЖДЕНИЯ БАКТЕРИОФАГА T_4 , ИНАКТИВИРОВАННОГО ГАММА-ИЗЛУЧЕНИЕМ,

(Представлено академиком И. Л. Кнулянцем 12 II 1960)

В основе лучевого поражения организма лежит первоначальное радиационное повреждение биологических структур, приводящее к нарушениям их функциональной полноценности.

Выяснение характера и механизма первичных реакций лучевого повреждения биологических структур возможно лишь при условии нахождения этих структур в покое, статическом состоянии. Свободный (внеклеточный) бактериофаг с полным основанием можно рассматривать как покоящуюся (нефункционирующую) биологическую структуру, поэтому он является очень удобным объектом для решения указанной выше задачи.

В настоящее время морфологическое строение бактериальных вирусов изучено достаточно подробно (²⁻⁷). Вместе с тем данные о влиянии ионизирующего излучения на морфологию фага и его отдельных элементов (белковая оболочка и внутренняя спираль ДНК) в литературе отсутствуют.

Это обстоятельство, а также приведенные выше соображения побудили нас подвергнуть изучению действие γ -излучения на структурную морфологию фага.

Суспензии фага T_4 в синтетической среде Адамса с титром 10^{10} частиц на 1 мл подвергали воздействию γ -лучами в дозах 25; 50 и 100 тыс. г (источник излучения Co^{60} ; мощность дозы 400 г/мин). В итоге ряда опытов было установлено, что облученные вирусные частицы инактивируются, теряя свою способность к репродукции. Наиболее быстро процесс инаktivации происходит при облучении суспензий фага дозой 100 тыс. г. С постоянной во всех опытах закономерностью при этой дозе через сутки инаktivируется 99,98—99,99% частиц в пересчете от необлученного контроля (т. е. в облученном образце 1—2 частицы из 10 тыс. сохраняют способность к репродукции).

Из облученных этой дозой образцов фага приготавливали электронномикроскопические препараты по методу капельного диализа, предложенного А. Е. Крисс, В. И. Бирюзовой и М. А. Золковым (¹). Фиксацию вирусных частиц осуществляли в парах тетраоксида осмия. После суточного диализа препараты напыляли палладием и золотом под углом 15—18°. Исследование морфологии фаговых частиц проводили на электронном микроскопе УЭМ-100. С целью количественного анализа морфологических изменений вирусных частиц подсчитывали число полноценных форм на электронномикроскопических препаратах облученных и необлученных фагов. В результате подсчета было установлено, что число морфологически полноценных частиц в обоих образцах одинаково. На рис. 1 представлены электронномикроскопические препараты, подтверждающие это заключение.

Из сопоставления электронномикроскопических препаратов облученных и контрольных (интактных) фагов следует, что лучевая инаktivация бактериальных вирусов не сопровождается дезинтеграцией морфологической структуры фаговых корпускул.

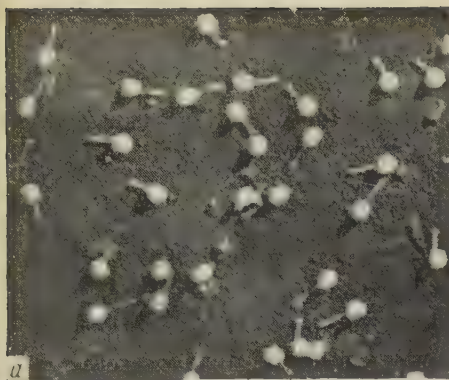


Рис. 1. Морфология фага T_4 . *а* — фаг интактный (необлученный — контроль); 32000 \times ; *б* — фаг через сутки после облучения дозой 100 тыс. г (γ -радиация); 32000 \times

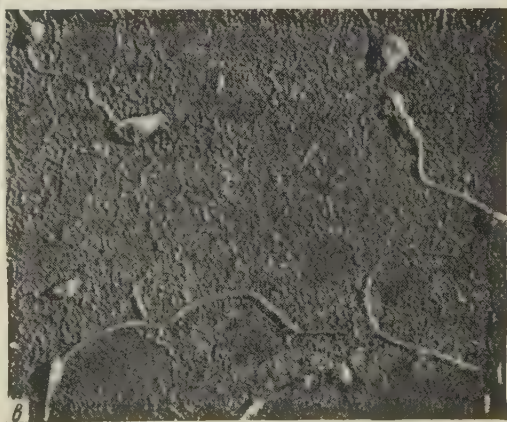


Рис. 2. Морфология нитей ДНК фага T_4 . *а* — необлученный (контрольный) фаг, подвергнутый температурному шоку; видны нити, образующие сеть; 35000 \times ; *б* — облученный фаг (γ -излучение, до за 100000 г), подвергнутый температурному шоку на 3 сутки после радиационного воздействия; 35000 \times ; *в* — нити необлученного (контрольного) фага после обработки препарата ферментом дезоксирибонуклеазой (концентрация фермента 100 $\mu\text{г}/\text{мл}$, экспозиция 1 час); 35000 \times

Таким образом, на основании этих данных можно предположить, что расстройство репродукционной функции у облученных фагов обусловливается радиационным повреждением высокополимерных компонентов вирусных частиц без нарушения их морфологического единства.

Однако, как известно, репродукционная функция у фаговых частиц осуществляется генетическим материалом, находящимся внутри головки вируса. При разрыве головки в результате осмотического шока или воздействия других факторов во внешнюю среду изливается ее содержимое, имеющее вид нитей. С помощью электронномикроскопического метода Уильямсом и Фразер (?) была изучена морфология этих нитей и доказано наличие в их составе ДНК. Возникает вопрос, что же происходит с генетическим материалом у инактивированных облучением фаговых частиц: подвергается ли он радиационной деструкции или же сохраняет такую же морфологическую форму, как и у контрольных, необлученных, фаговых частиц.

Путем использования метода замораживания и высушивания фаговых корпускул в вакууме нами была изучена морфологическая структура нитей ДНК у облученных и необлученных вирусных частиц.

С целью изучения содержимого головки интактных (контрольных) и облученных фагов был использован феномен температурного шока, заключающийся в высвобождении генетического материала при быстром замораживании суспензий вирусов. В результате охлаждения мелких капелек (средний диаметр 40 μ) суспензий до -196° с последующей сублимацией их в вакууме на электронномикроскопических препаратах (после напыления палладием и золотом) выявляются нитевидные структуры. Для установления наличия в этих структурах ДНК препараты интактных шокированных фагов обрабатывали дезоксирибонуклеазой.

На рис. 2 представлена электронномикроскопическая картина нитей ДНК, выделенных из облученных и контрольных фагов, а также нитей ДНК контрольных шокированных фагов после обработки дезоксирибонуклеазой.

Из рассмотрения электронномикроскопических препаратов следует, что морфологическая структура нитей ДНК, выделенных из облученных фагов, существенно не отличается от морфологии нитей контрольных фагов. Вместе с тем, под влиянием фермента дезоксирибонуклеазы нити ДНК подвергаются деструкции.

Таким образом, нарушение репродукционной функции у облученных фагов (в определенном диапазоне доз, вплоть до 100 тыс. г) не сопровождается изменениями морфологии ни белкового футляра, ни генетического материала вирусной частицы. Следовательно, причиной нарушения функциональной полноценности фаговых корпускул под влиянием ионизирующей радиации является повреждение отдельных высокополимерных компонентов вирусных частиц на молекулярном уровне.

Поступило
5 II 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Е. Крисс, В. И. Бирюзова, М. А. Золковер, Микробиология, 17, 6, 484 (1948). ² Т. Андерсон, К. Раппопорт, Н. Мускатинэ, В сборн. Онтогенез вирусов, ИЛ, 1956, стр. 40. ³ W. Arber, E. Kellenberger, Schweiz. Allg. Pathol., 18, 1118 (1955). ⁴ F. Herčík, Biochem. et Biophys. Acta, 18, 1, 1 (1953). ⁵ L. Kozloff, K. Henderson, Nature, 176, 1169 (1955). ⁶ Г. Пенсо, В сборн. Онтогенез вирусов, ИЛ, 1956, стр. 122. ⁷ R. Williams, D. Fraser, Virology, 2, № 3, 289 (1956).

Г. П. РАМЕНСКАЯ, И. Б. ЗБАРСКИЙ и Л. С. МИЛЬМАН

НУКЛЕИНОВЫЕ КИСЛОТЫ ШЕЛКООТДЕЛИТЕЛЬНЫХ ЖЕЛЕЗ ТУТОВОГО ШЕЛКОПРЯДА

(Представлено академиком А. И. Опариным 20 II 1960)

Шелкоотделительная железа тутового шелкопряда (*Bombyx mori* L.) синтезирует в основном два типа белков: фиброин, образующийся в задней части железы, и серицин — образующийся в резервуаре. Шелкоотделительная железа значительно увеличивается в размерах в течение V возраста и достигает максимального развития ко времени завивки кокона. Рост железы происходит исключительно за счет увеличения размеров клеток, число же клеток не изменяется⁽¹⁾. Сецернирующие клетки железы при этом достигают 500—700 μ в диаметре. Значительно крупнее становятся и клеточные ядра, которые образуют широкие отростки и принимают ветвистую форму (эндомитозная полиплоидизация). Число ядрышек увеличивается в несколько раз.

Цитохимические наблюдения^(2,3,16) показывают, что цитоплазма шелкоотделительной железы тутового шелкопряда богата РНК, что подтверждается и биохимическим исследованием Денюсе⁽⁴⁾.

Вместе с тем количественных определений ДНК в шелкоотделительной железе тутового шелкопряда не производилось, не исследовалась также и динамика содержания РНК во время ее развития. В литературе отсутствуют данные и по нуклеотидному составу нуклеиновых кислот шелкоотделительной железы. Этот последний вопрос представляет особый интерес, поскольку задний отдел железы образует почти исключительно фиброин шелка, а резервуар — серицин. Так как эти белки по аминокислотному составу отличаются как друг от друга, так и от других белков шелкопряда, можно было ожидать и особенностей в нуклеотидном составе РНК, соответствующих образованию разных белков.

Материалом исследования служили два диплоидных партеногенетических клона шелкопряда — клоны VI и 167, — а также гибрид БК \times УС-1. Исследовали содержание нуклеиновых кислот в серициновом и фиброиновом отделах шелкоотделительной железы в начале и в конце V возраста. Шелкоотделительные железы клонов 167 и VI были нам любезно предоставлены Б. Л. Астауровым в Тбилиси. Фиксированный 96° спиртом материал перевозили в Москву, и в нем определяли содержание нуклеиновых кислот. Гусениц гибрида БК \times УС-1 получали из павильона шелководства Всесоюзной выставки достижений народного хозяйства и обрабатывали таким же образом. Свежие железы взвешивали перед фиксацией. В тех немногих случаях, когда при использовании клонального материала железы не удавалось взвесить перед фиксацией, пересчет на сырой вес производили на основании средних величин изменения веса железы при фиксации. В нескольких железах был определен и сухой вес. На этом основании сделан пересчет содержания нуклеиновых кислот на сухой вес.

Разделение нуклеиновых кислот производили по методу Шмидта и Тангаузера⁽⁵⁾. РНК определяли по пентозе методом Мейбаум⁽⁶⁾, ДНК — по дезоксирибозе методом Вебба и Леви⁽⁷⁾.

Для исследования нуклеотидного состава РНК выделяли из свежеполученных желез гусениц гибрида БК × УС-1 по Керби ⁽⁸⁾ отдельно из фиброинового и серицинового отделов железы в конце V возраста. Выделенные препараты РНК разделяли на высоко- и низкополимерную фракции ^(9, 10). Нуклеотидный состав РНК определяли методами электрофореза ⁽¹¹⁾ и хроматографии на бумаге ⁽¹²⁾ как в тотальных препаратах, так и отдельно в высокополимерной и низкополимерной фракции РНК.

Результаты содержания РНК и ДНК представлены в расчете на одну особь (2 железы), в миллиграммах на 100 г сырого веса и в процентах от сухого веса. Нуклеотидный состав — в молярных процентах каждого нуклеотида.

Таблица 1

Содержание нуклеиновых кислот в шелкоотделительной железе тутового шелкопряда

Отдел железы	Возраст гусеницы	Клон VI	Клон 467	Гибрид БК × УС-1	Клон VI	Клон 467	Гибрид БК × УС-1	Клон VI	Клон 467	Гибрид БК × УС-1
		в мг на 100 г сыр. веса			в мг на 100 г сух. веса			в % на 1 особь		

Рибонуклеиновая кислота

Фиброиновый	Начало V	668	709	1194*	4470	7560	9800*	115	122	366*
	Конец V	950	990	1103	6340	10550	9060	4000	7239	2750
Серициновый	Начало V	756	832	648*	2345	3440	2290*	120	120	124*
	Конец V	417	301	195	1290	1260	690	2610	2600	1408

Дезоксинуклеиновая кислота

Фиброиновый	Начало V	94,0	147	192*	628	1565	1580*	16,2	25,4	59*
	Конец V	34,3	26,3	—	229	280	—	144	192	—
Серициновый	Начало V	67,8	91,5	106*	220	378	376*	11,2	13,2	21*
	Конец V	12,3	14,0	16,0	38,2	57,6	56,5	71	121,4	115

* Железы исследовались на 3 день V возраста.

Как показывает табл. 1, содержание РНК в шелкоотделительной железе очень велико, что особенно контрастирует с низким содержанием как РНК, так и ДНК в целой гусенице ⁽¹³⁾. В фиброиновом отделе железы, в особенности к концу V возраста, содержание РНК на сухой вес доходит до 10%, что, по-видимому, отражает интенсивно происходящий процесс биосинтеза белков шелка, достигающий наибольшей активности в этот период. В серициновом отделе уже в начале V возраста процент РНК на сухой вес в 2—3 раза ниже, чем в фиброиновом. К концу возраста он еще снижается. Процентное содержание ДНК довольно высокое в начале возраста, особенно в фиброиновом отделе, к концу возраста снижается в несколько раз. С другой стороны, общее количество ДНК на одну особь возрастает, что отражает продолжающуюся полиплоидизацию клеток, поскольку число клеток остается в железе постоянным ⁽¹⁾. Таким образом, эти наши результаты подтверждают данные цитологических наблюдений ^(2, 3, 14-16).

Более низкое содержание нуклеиновых кислот в серициновом отделе по сравнению с фиброиновым, вероятно, связано с тем, что серициновый отдел, превышая по размерам фиброиновый, продуцирует меньше белка, так как шелковая нить содержит 70—80% фиброина и лишь 20—30% серицина ⁽¹⁷⁾. Кроме того, серициновый отдел содержит вдвое меньше клеток, чем фиброиновый, что также сказывается на содержании ДНК ^(1, 18). Снижение содержания нуклеиновых кислот к концу возраста в серициновом отделе, имеющее место и в отношении РНК, может зависеть также и

от того, что серициновый отдел (резервуар) железы в этот период содержит особенно много белкового секрета, от которого не удастся избавиться при исследовании материала. Учитывая это обстоятельство, можно полагать, что содержание нуклеиновых кислот в ткани собственно железы еще выше. В разных породах и клонах шелкопряда результаты несколько различны, однако общие закономерности однотипны. Одной из причин породных различий может явиться неодинаковое число клеток в шелкоотделительной железе у разных пород (1).

Таблица 2

Нуклеотидный состав РНК шелкоотделительных желез тутового шелкопряда

Препарат РНК	Метод разделения нуклеотидов	Содержание. мол. %				Пур Пир	А + У Т + Ц
		А	Г	Ц	У		
Тотальный препарат из гусениц V возраста	По Магазинику	25,6	29,5	20,7	24,2	1,22	0,99
Из фиброинной части шелкоотделительных желез	»	25,4	28,4	23,2	23,0	1,16	0,93
тотальный							
высокополимерная фракция	По Смит	25,6	29,4	22,3	22,7	1,22	0,93
низкополимерная фракция	По Магазинику	25,8	28,8	23,4	22,0	1,20	0,91
	»	21,8	28,8	27,0	22,4	1,02	0,79
Из серициновой части шелкоотделительных желез	»	25,5	27,8	22,5	24,2	1,14	0,98
тотальный							
высокополимерная фракция	»	25,8	28,2	21,8	24,2	1,17	1,00
низкополимерная фракция	»	22,6	27,4	25,9	24,1	1,00	0,87
Тотальный препарат, конец V возраста; среднее (13)	По Смит	23,9	28,4	21,8	25,9	1,09	0,99
Тотальный препарат; среднее из 17 препаратов разного возраста (13)	»	24,8	28,6	22,5	24,1	1,14	0,95

В табл. 2 кроме новых данных мы приводим также средние величины для нуклеотидного состава РНК тутового шелкопряда, вычисленные на основании 17 препаратов РНК разных возрастов, взятые из нашей предыдущей работы (13), поскольку тогда мы уже пришли к заключению, что нуклеотидный состав РНК не меняется в процессе онтогенеза.

В настоящей работе мы не нашли отличий в нуклеотидном составе препаратов РНК, выделенных из обоих отделов шелкоотделительной железы, от РНК, полученной из шелковичного червя в целом как в V возрасте, так и на других стадиях развития насекомого. Не обнаружено также каких-либо различий в нуклеотидном составе высокополимерной РНК серицинового и фиброинового отделов железы. Однако, так же как и в тканях млекопитающих (9), отмечена некоторая разница между нуклеотидным составом высокополимерной и низкополимерной фракций РНК.

Содержание высокополимерной фракции РНК фиброинового отдела железы составляет около 80% к общему количеству РНК, т. е. количественное соотношение высокополимерной и низкополимерной РНК в шелкоотделительной железе шелкопряда такое же, как в органах млекопитающих (9).

Авторы выражают глубокую благодарность чл.-корр. АН СССР Б. Л. Астаурову за предоставление клонального материала и за ценные советы при

обсуждении работы, а также М. Я. Заречанской за предоставление гусениц гибрида БК × УС-1.

Институт морфологии животных им. А. Н. Северцова
Академии наук СССР

Поступило
16 II 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ М. Н. Шулика, Изв. АН ТуркССР, 2, 86 (1957). ² G. Brachet, Biochemical Cytology, N. Y., 1957, p. 240. ³ Е. А. Шубникова, Усп. совр. биол., 38, № 1, 58 (1954). ⁴ I. M. Denuze, Biochim. et Biophys. Acta, 86, 111 (1952). ⁵ G. Schmidt, S. I. Thannhauser, J. Biol. Chem., 161, 83 (1945). ⁶ В. В. Мейбаум, Биохимия, 10, 353 (1945). ⁷ I. M. Webb, H. B. Levy, Biochem. J., 213, 107 (1955). ⁸ K. S. Kirby, Biochem. J., 64, 405 (1956). ⁹ Л. С. Мильман, Биохимия, 25 (1960). ¹⁰ L. S. Coulter, R. A. Brown, Science, 124, 1077 (1956). ¹¹ Ж. Смит, В кн. Нуклеиновые кислоты, 1957, стр. 489. ¹² B. Magasanik, E. Vischer, E. Chargaff, J. Biol. Chem., 186, 37 (1950). ¹³ И. Б. Збарский, Г. П. Раменская и др., Журн. общ. биол., 20, 6, 428 (1959). ¹⁴ Б. В. Кедровский, Цитология белковых синтезов в животной клетке, Изд. АН СССР, 1959, стр. 160. ¹⁵ A. Paillet, R. Noël, Recherches histo-physiologiques sur divers tissus de Bombyx mori et de Pieris brassicae, 1928. ¹⁶ Е. А. Шубникова, А. Б. Гинцбург, Арх. анат. гистол. и эмбриол., 31, 56 (1954). ¹⁷ Е. Н. Михайлов, С. М. Гершензон, Биология тутового и дубового шелкопряда, М., 1958. ¹⁸ А. И. Долидзе, Вестн. Акад. сельхоз. наук ГрузССР, 1, № 2 (1958).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МОРФОЛОГИЯ

Л. В. АХАБАДЗЕ

**РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РИБОНУКЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ
ПРИ ЗАЖИВЛЕНИИ РАНЫ В ПОВРЕЖДЕННОМ МИОКАРДЕ КРЫСЫ**

(Представлено академиком Н. Н. Аничковым 23 I 1960)

Известно, что рибонуклеиновая кислота содержится в больших количествах в тех клетках, где происходит значительный синтез белка (⁶⁻⁹). Способность тканей к регенерации и способность к образованию РНК находятся в тесной связи. Так, в регенерирующей печени мыши отношение РНК/белок выше, чем в нормальной, поскольку при регенерации идет усиленный синтез белка (¹⁶). При диатермокоагуляционном повреждении миокарда крыс происходит процесс новообразования сердечной мышцы и заживление раны. При этом в определенный момент времени новообразуются мышечные волокна, которые затем дегенерируют под влиянием развития рубца (¹²).

Задачей настоящей работы было проследить изменение базофилии (содержание РНК) в процессе новообразования и дегенерации мышцы сердца. Содержание дезоксирибонуклеиновой кислоты в регенерирующей мышце сердца было описано нами ранее (²). Мышца сердца в норме содержит незначительное количество РНК. В неповрежденном сердце РНК выявляется в саркоплазме, ядрышках ядер волокон сердечной мышцы и в цитоплазме клеток соединительной ткани, сопровождающих мышечные волокна. РНК соединительнотканых элементов сердца выражена очень слабо — слабее, чем в саркоплазме мышечных волокон. РНК в миокарде, в отличие от скелетной мускулатуры, где она концентрируется в околоядерной зоне (³⁻⁵), распределяется по всей длине мышечного волокна. Мышца сердца у животных различных видов всегда содержит более высокую концентрацию РНК, чем скелетные мышцы (¹⁰). В опыте использовались сердца взрослых белых крыс, с повреждением, нанесенным с помощью электродиатермокоагулятора на середине левого желудочка по нашей прежней методике (¹²). Подопытный материал обрабатывался метиловым зеленым — пиронином, для контроля срезы предварительно подвергались обработке слюной, содержащей рибонуклеазу, растворяющую РНК.

Через 1 день после операции в области повреждения находятся сильно коагулированные мышцы, которые большей частью разделяются на отдельные отрезки с грубо выраженной поперечной исчерченностью. В этих поврежденных мышечных волокнах реакция на РНК значительно ярче, чем в мышцах, окружающих очаг повреждения.

Усиленное связывание красителя характерно для паранекротической ткани (¹¹); накапливающиеся при паранекрозе в клетке или ткани нуклеиновые кислоты обуславливают усиленный синтез белка (¹⁶). В наших опытах значительное повышение базофилии в коагулированных мышечных волокнах нельзя объяснить тем, что ткань повреждена обратимо, так как исчезновение ядер и некротические изменения в ней свидетельствуют о явлениях коагуляции. Повышенное сродство к красителям описано также в опытах с глубоким раздражением нервной ткани (¹³).

Через 2 дня после операции к вышеописанной картине прибавляется незначительная инфильтрация нейтрофилами. Цитоплазма нейтрофилов

в норме бледно-розовая; у нейтрофилов, подвергающихся распадению на отдельные фрагменты, цитоплазма почти бесцветная.

Через 4 дня после операции картина в области повреждения изменяется. Сильно поврежденных мышечных волокон, дающих интенсивную реакцию на РНК, в зоне повреждения остается немного, и они располагаются недалеко от эпикарда. Почти вся область повреждения заполняется полинуклеарами, многие из которых распадаются; лимфоцитами, полибластами, гистиоцитами и фибробластами. Если через 2 дня после операции зона повреждения казалась ярко-красной за счет интенсивной реакции на РНК в поврежденных мышечных волокнах, то через 4 дня она имеет нежно-розовую окраску, так как элементы соединительной ткани, заполнившие область повреждения, очень слабо базофильны. Клетки соединительной ткани, расположенные в различных частях очага повреждения, различаются по степени базофилии. Все элементы соединительной ткани, находящиеся вблизи от эпикарда, гистиоциты и особенно фибробласты, обладают большей базофилией, чем фибробласты, лежащие вблизи дна конуса повреждения. Возможно клетки соединительной ткани, расположенные вблизи от эпикарда — или более молодые, или отличаются более интенсивным процессом синтеза. Явление интенсивного регенерационного процесса в субэпикардиальной зоне описано в литературе (¹⁴). В нашем опыте субэпикардиальный слой также отличается от нижележащих слоев миокарда более повышенным содержанием РНК.

Через 7 дней после операции соединительная ткань, залегающая мощными прослойками между коагулированными мышечными волокнами, оплетает их и отодвигает на значительное расстояние друг от друга. Реакция на РНК в цитоплазме большинства клеток соединительной ткани очень слабая — гораздо слабее, чем в неповрежденных мышечных волокнах. Исключение составляют лимфоциты, лежащие недалеко от эпикарда, цитоплазма которых яркая, и несколько менее базофильные полибласты. Около распадающихся мышечных волокон много пигментных микрофагов. Среди множества клеток соединительной ткани встречаются клетки, ядра которых похожи на мышечные, но несколько больше их. Цитоплазма этих клеток слабо базофильна; по-видимому, это миобласты или свободнолежащие мышечные ядра.

Через 10 дней после операции большой грануляционный вал отделяет зону повреждения от нормальных тканей. Кроме клеток соединительной ткани (гистиоциты и фибробласты) в грануляционном вале находится много миобластов, свободно лежащих в виде отдельных клеток или образующих целые цепочки. Цитоплазма миобластов несколько богаче РНК, чем цитоплазма клеток соединительной ткани. На концах культей мышечных волокон могут образоваться колбовидные наплывы саркоплазмы, которая имеет комковатое строение и в которой РНК содержится меньше, чем в остальной части волокна. Часть клеток в центральной зоне повреждения подвергается дегенерации, при этом увеличивается базофилия их цитоплазмы; цитоплазма становится ярко-красной и сильно вакуолизированной, ядра таких клеток большей частью очень плотные. В зоне повреждения встречаются гигантские клетки, имеющие несколько ядер и цитоплазму более базофильную, чем в клетках соединительной ткани. Такие клетки описаны в литературе (¹).

Итак, через 10 дней после операции реакция соединительной ткани на повреждение выражается в повышении базофилии цитоплазмы. Миобласты в этот срок также несколько базофильнее, чем в предыдущий. Относительно мышечной ткани можно сказать, что по содержанию РНК окружающий очаг повреждения миокард остается без изменений, а остатки коагулированных мышечных волокон в очаге повреждения к этому времени почти исчезают.

Через 13 дней после операции область дефекта сплошь заполнена соединительной тканью, которая ориентируется по направлению мышечных волокон. Реакция на РНК в цитоплазме клеток соединительной ткани очень слабая. Отдельные миобласты и их цепочки также дают слабую реакцию на РНК. К этому сроку по общей окраске зона повреждения значительно

слабее окрашена, чем окружающий ее миокард. Следовательно, к 13 дню базофилия клеток соединительной ткани и миобластов падает.

Через 17 дней после операции область дефекта заполнена уплотняющейся соединительной тканью, цитоплазма клеток которой почти бесцветна или очень слабо розовая. Миобласты, которых немного, стали настолько оксифильны, что почти неотличимы от клеток соединительной ткани. По-видимому, часть миобластов дегенерирует, а оставшиеся принимают участие в построении рубцовой ткани. Как и в более ранние сроки, наиболее базофильными элементами в зоне повреждения остаются клетки субэпикардиальной зоны.

Через 20 дней после операции соединительная ткань становится еще более оксифильной. Неповрежденные мышцы, окружающие зону повреждения, в значительной мере также потеряли свою базофилию. По содержанию РНК цитоплазма миобластов приближается к цитоплазме клеток соединительной ткани.

Через 25 дней после операции в области дефекта среди массы соединительной ткани встречаются новообразованные мышечные волокна, содержащие РНК в большем количестве, чем окружающие очаг повреждения мышцы и соединительная ткань.

В более поздние сроки, т. е. через 30—45 дней после операции, происходит дальнейшее уплотнение соединительной ткани и обеднение ее рибонуклеиновой кислотой. Новообразованные мышечные волокна также теряют базофилию, становятся очень бледно-розовыми и со всех сторон оплетаются соединительной тканью.

Миокард крысы, как и других млекопитающих, являясь высоко физиологически активным и обладая низкой способностью к репаративной регенерации, характеризуется малым содержанием РНК.

При повреждении миокарда и заживлении раны содержание РНК в тканях очага повреждения изменяется: количество РНК в мышечных элементах и соединительной ткани увеличивается до 10 дня после операции. По-видимому, это увеличение РНК на ранних стадиях регенерации надо рассматривать как предпосылку для начала синтеза белка, так как при повреждении значительная часть белковых молекул была разрушена. Однако уже через 13 дней после операции содержание РНК в миокарде и соединительной ткани уменьшается, снижаясь до 30—45 дня после операции. Исключение составляют новообразованные мышечные волокна, которые даже через 25 дней после повреждения содержат РНК и утрачивают ее, дегенерируя в более поздние сроки.

Институт морфологии животных им. А. Н. Северцова
Академии наук СССР

Поступило
20 I 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Н. Аничков, О воспалительных изменениях миокарда, Диссертация, СПб, 1912. ² Л. В. Ахабадзе, ДАН, 128, № 2 (1959). ³ Н. Ф. Баракина, ДАН, 86, № 5 (1952). ⁴ Н. Ф. Баракина, ДАН, 83, № 6 (1952). ⁵ Е. В. Дмитриева, ДАН, 98, № 4 (1954). ⁶ Б. В. Кедровский, Усп. совр. биол., 15, № 3 (1942). ⁷ Б. В. Кедровский, Усп. совр. биол., 31, в. 1 (1951). ⁸ Б. В. Кедровский, Усп. совр. биол., 31, в. 3 (1951). ⁹ Б. В. Кедровский, Цитология белковых синтезов в животной клетке, М., 1959. ¹⁰ P. Mandel, Exposes ann. biochem. med., 13, 255 (1951). ¹¹ Д. Н. Насонов, Цитология, 1, № 1 (1959). ¹² Л. В. Полежаев, Л. В. Ахабадзе, Н. А. Захарова, В. Л. Мантьева, Изв. АН СССР, № 1 (1959). ¹³ С. П. Романов, ДАН, 61, № 5 (1948). ¹⁴ П. П. Румянцев, ДАН, 97, № 1 (1954). ¹⁵ А. Н. Трифонова, ДАН, 61, № 5 (1948). ¹⁶ K. K. Tsuboi, H. O. Jokeyama et al., Arch. Biochem. and Biophys., 48, № 2, 275 (1954).

С. М. ВЕРЕЩАГИН и И. А. СЫТИНСКИЙ

**ДЕЙСТВИЕ ГАММА-АМИНОМАСЛЯНОЙ КИСЛОТЫ
И БЕТА-АЛАНИНА НА ДВИГАТЕЛЬНУЮ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ
И БИОЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ ГАНГЛИЕВ АННЕЛИД**

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 8 II 1960)

В последнее время показано, что в осуществлении процессов торможения в синапсах центральной нервной системы принимают участие γ -аминомасляная кислота и β -аланин, обнаруженные в мозговой ткани (¹⁻³). Установлено, что эти вещества вызывают угнетение ритмической электрической активности не только у позвоночных (⁴⁻⁷) и беспозвоночных животных, обладающих нервной системой (^{8, 9}), но и у безнервных организмов (^{10, 11}).

В настоящем сообщении представлены данные о влиянии γ -аминомасляной кислоты и β -аланина на двигательные эффекты и на биоэлектрическую активность ганглиев аннелид, имеющих цепочечную нервную систему.

Методика. Опыты ставились на дождевом черве (*Lumbricus terrestris* L.). Сокращения животного записывались на вращающемся барабане кимографа. Для отведения потенциалов действия от нервной цепочки использовались серебряные хлорированные электроды. Межэлектродное расстояние равнялось 1—10 мм. Потенциалы действия регистрировались чернилопишущим осциллографом фирмы Альвар. Частотная характеристика усилителя была равна 0—75 гц. Исследуемые вещества растворялись в 0,45% растворе NaCl. Для работы применялись растворы следующей концентрации: α -аланин 0,01—0,05 М и 0,5—2,0 М; γ -аминомасляная кислота 0,01 М; пикротоксин 0,05 М; ацетилхолин 0,007 М. Эти растворы в объеме 0,05 мл вводились в разные отделы тела животного. В части опытов осуществлялось непосредственное воздействие этих веществ на изолированные участки нервной цепочки.

Результаты. Введение γ -аминомасляной кислоты в головной отдел (3—4-й сегменты) тела животного вызывает в течение 10—15 сек. подавление перистальтики и в большей части опытов обездвиживание животного. Непосредственно в области введения создается участок невозбудимости. В дальнейшем на фоне внешней пассивности животного обнаруживается повышенная возбудимость к раздражениям, особенно в хвостовом отделе. Восстановление двигательной функции наблюдается через 10—12 мин. Эффект торможения, вызванный применением γ -аминомасляной кислоты, можно снять почти мгновенно введением раствора пикротоксина в головной конец. Предварительные наблюдения показали, что пикротоксин стимулирует двигательную активность и тонус мускулатуры (рис. 1 А).

Опыты показали, что γ -аминомасляная кислота характеризуется антагонистическими свойствами по отношению к ацетилхолину. Из рис. 1 Б видно, что введение ацетилхолина вызывает усиление двигательной активности на фоне повышенного тонуса мускулатуры; воздействие γ -аминомасляной кислоты сразу снимает тонус и затем через 100 сек. полностью подавляет двигательные эффекты (рис. 1 Б, 3).

Введение β -аланина, так же как и γ -аминомасляной кислоты, приводит к торможению двигательных реакций животного. Тормозной эффект углуб-

ляется с увеличением концентрации β -аланина. Введение пикротоксина снимает торможение, вызванное β -аланином, и восстанавливает двигательные функции (рис. 1 *Б*); β -аланин, как и γ -аминомасляная кислота, является антагонистом ацетилхолина.

При электрофизиологическом анализе мы получили данные, свидетельствующие о том, что γ -аминомасляная кислота и γ -аланин подавляют био-

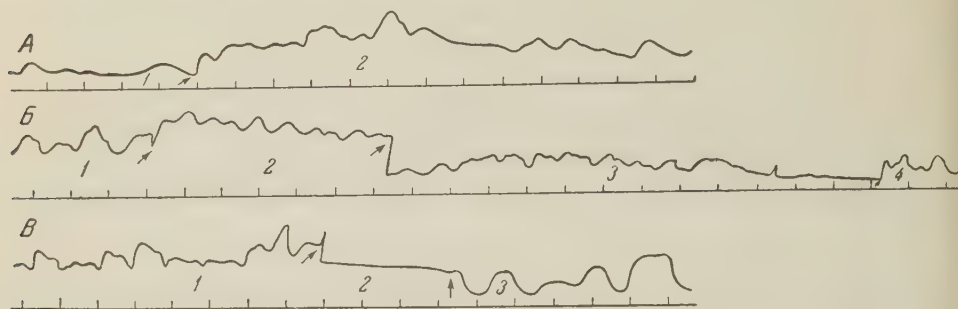


Рис. 1. Запись сокращений животного. *А* — эффект действия пикротоксина. 1 — норма; 2 — после введения в головной отдел 0,05 мл пикротоксина (0,05 *М*). *Б* — эффект взаимодействия ацетилхолина, γ -аминомасляной кислоты и пикротоксина на движения дождевого червя: 1 — норма; 2 — после введения в головной отдел 0,05 мл ацетилхолина (0,007 *М*); 3 — после введения в головной отдел 0,05 мл γ -аминомасляной кислоты (0,01 *М*) (угнетение тонуса и через 100 сек. исчезновение ритмических сокращений); 4 — после введения в головной отдел 0,05 мл пикротоксина (0,05 *М*). *В* — эффект взаимодействия β -аланина и пикротоксина: 1 — норма, 2 — после введения в головной отдел 0,05 мл β -аланина (1,0 *М*); 3 — после введения в головной отдел 0,05 мл пикротоксина (0,05 *М*). Отметка времени 10 сек. Стрелки указывают момент введения веществ

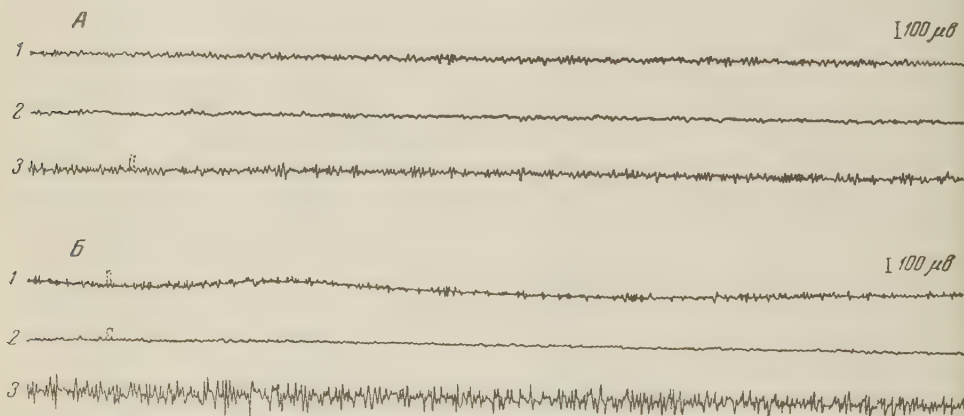


Рис. 2. Потенциал действия нервной цепочки дождевого червя в области введения применяемых веществ. *А* — изменение потенциалов под влиянием γ -аланина: 1 — норма; 2 — после введения β -аланина (1,0 *М*); 3 — после введения пикротоксина (0,05 *М*). Отметка времени 1 сек. *Б* — изменение потенциалов под влиянием γ -аминомасляной кислоты: 1 — норма; 2 — после введения γ -аминомасляной кислоты (0,01 *М*); 3 — вспышка потенциалов действия, длящаяся 10 сек. Отметка времени 1 сек.

электрическую активность нервной цепочки червей (рис. 2). Вызванная депрессия снимается воздействием пикротоксина. В свою очередь, пикротоксин усиливает фоновую электрическую деятельность (рис. 2 *А*, 3). По ходу наблюдения было обнаружено, что при восстановлении двигательной активности появляется повышенная биоэлектрическая деятельность, выражающаяся в периодических вспышках волн возбуждения (рис. 2 *Б*, 3).

Наличие торможения двигательных актов и депрессии биоэлектрической активности нервных элементов брюшной цепочки червей при воздействии

-аминомасляной кислоты и β -аланина, по-видимому, свидетельствует о том, что эти вещества влияют на обменные процессы в нервной системе высших и низших животных сходно.

Физиологический институт им. А. А. Ухтомского
Ленинградского государственного университета
им. А. А. Жданова

Поступило
15 I 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ E. Roberts, S. Frankel, J. Biol. Chem., 187, 557 (1950). ² J. Awapara, A. J. Landua et al., J. Biol. Chem., 187, 35 (1950). ³ A. Bazemore, K. A. C. Elliott, E. Florey, Nature, 176, 1052 (1956). ⁴ D. P. Purpura, M. Cirado, H. Grundfest, Proc. Soc. Exp. Biol. and Med., 95, 791 (1957). ⁵ K. Iwama, H. H. Jasper, J. Physiol., 138, 365 (1957). ⁶ T. Hayashi, Nature, 182, 1076 (1958). ⁷ D. K. Curtis, J. W. Phillis, J. C. Watkins, J. Physiol., 146, 185 (1959). ⁸ W. G. Vander Kloot, J. Robbins, Experientia, 15, 35 (1959). ⁹ S. W. Kuffler, Ch. Edwards, J. Neurophysiol., 21, 589 (1958). ¹⁰ X. C. Коштоянц, Н. Н. Кокина, ДАН, 127, 721 (1959). ¹¹ X. C. Коштоянц, Журн. общ. биол., 20, 345 (1959).

З. Н. ШМИДТ

К МЕХАНИЗМУ ИЗМЕНЕНИЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ
БИОЛОГИЧЕСКИХ БАРЬЕРОВ ПРИ СНИЖЕНИИ
АТМОСФЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ

(Представлено академиком Л. С. Штерн 20 VIII 1959)

В предыдущей работе ⁽¹⁾ нами было показано, что снижение атмосферного давления вызывает заметное повышение проницаемости гемато-энцефалического и гемато-офтальмического барьеров для R^{32} .

Исследования Рейхардта ⁽²⁾ также показали, что быстрое снижение атмосферного давления вызывает увеличение перехода радиофосфора в ликвор и в мозг. Интересно, что такое повышение проницаемости барьера длится очень недолго и вскоре после возврата к обычному атмосферному давлению нормализуется. Возникающие при этом морфологические изменения в сосудах мозга также вскоре исчезают ⁽³⁾. Эти данные согласуются с многочисленными высказываниями о чрезвычайной резистентности биологических барьерных систем организма при самых различных воздействиях ^(4, 5).

В настоящей работе мы поставили перед собой задачу выяснить причины нарушения проницаемости барьерных структур на высоте, а именно определить, в какой мере оно зависит от снижения барометрического давления и в какой — от развивающейся при этом гипоксии. С этой целью нами было проведено три серии опытов на крысах: I серия — опыты с кратковременным подъемом животных в барокамере на высоту 12 км (19 животных); II серия — опыты с таким же разрежением воздуха в барокамере, но с подачей кислорода, что устраняло явления гипоксии (10 животных); III серия — опыты на животных, помещенных в герметически закрытый сосуд, где постепенно развивались явления асфиксии; это было сделано для выяснения той возможной роли, которую играет недостаток кислорода в изменении проницаемости барьеров (20 животных). Кроме того, было обследовано 22 контрольных животных.

Применялась методика радиоактивной индикации. Индикатором служил радиоактивный фосфор ($Na_2HR^{32}O_4$), который вводился крысам внутривенно в дозе 50 тыс. распадов на 1 г с количеством балласта 1—2 мг фосфора на 1 кг. Через 1 час после введения изотопа животные декапитировались. Состояние проницаемости барьеров учитывалось по количеству R^{32} в мозгу и камерной влаге животных по сравнению с количеством изотопа в сыворотке крови в процентах (относительная активность). Радиоактивность различных участков мозга и камерной влаги определялась на установке Б-2 при помощи счетчика АС-2, заключенного в свинцовый домик.

В контрольной серии опытов было установлено, что у нормальных крыс радиоактивность в различных участках мозга неодинакова. Наибольшее количество изотопа определяется в гипофизе (относительная активность 700%), затем следует гипоталамус (40%), мозжечок (28%) и, наконец, передний мозг (21%). Радиоактивность камерной влаги составляет 53% по сравнению с сывороткой крови. Эти результаты согласуются с данными отечественных и зарубежных авторов о неравномерном распределении R^{32} в различных участках центральной нервной системы ⁽⁶⁻⁹⁾.

Что касается опытов со снижением атмосферного давления, то в этом случае нами было установлено значительное повышение проницаемости как гемато-энцефалического барьера (ГЭБ), так и гемато-офтальмического барьера (ГОВ). На высоте 12 км (II серия) количество P^{32} в мозгу и в камерной влаге было значительно увеличено. Относительная активность гипоталамуса была равна 74%, мозжечка 50%, переднего мозга 41%. Содержание же P^{32} в гипофизе почти не изменялось и было равно 760% по сравнению с сывороткой крови. Проницаемость ГОВ также увеличивалась: относительная активность камерной влаги возросла с 53 до 105%.

III серия опытов была проведена в барокамере при разрежении воздуха, соответствующем высоте 12 км (145 мм рт. ст.), но при условии, когда подолпак постоянно подавался кислород. Содержание O_2 колебалось в различных сроки опыта от 70 до 85% (парциальное давление 101—123 мм рт. ст.). При такой постановке опытов изменений в проницаемости ГЭБ и ГОВ отметить не удалось. Полученные результаты приведены в табл. 1.

Как видно, прибавление кислорода предотвращает те нарушения проницаемости, которые наблюдаются на высоте. Если в норме относительная активность переднего мозга равна 21%, а при подъеме на высоту 12 км увеличивается до 41%, то в случае подъема с добавлением в барокамеру кислорода она равна 18%, т. е. фактически не изменяется. То же можно сказать и о других частях мозга.

Из той же таблицы видно, что резкое понижение атмосферного давления вызывает увеличение относительной активности камерной влаги почти в 2 раза, тогда как устранение гипоксии при таком же снижении давления повышением проницаемости ГОВ не сопровождается (относительная активность камерной влаги 52% по сравнению с 53% в норме).

Известно, что в начале пребывания на большой высоте отмечается компенсаторная гипервентиляция, что приводит к сдвигу кислотно-щелочного равновесия (газовый алкалоз). Возможно, именно этим объясняется увеличение перехода кислого фосфатного иона в ткань мозга и камерную влагу при подъеме на высоту. Если же, несмотря на понижение атмосферного давления, количество кислорода достаточное, сдвигов кислотно-щелочного равновесия не происходит и переход фосфатного иона из плазмы крови в ткань мозга не нарушен.

Асфиксия в III серии опытов вызывалась помещением животных в герметически закрытый сосуд (эксикатор). Длительность асфиксии была равна часу. Эта серия делится на две части, которые методически отличаются друг от друга тем, что в одних опытах выдыхаемая углекислота оставалась в сосуде, а в других поглощалась щелочью. Состояние животных постепенно ухудшалось. Вначале наступало беспокойство, одышка, затем появлялся цианоз, в ряде случаев — судороги. В опытах, в которых CO_2 накапливалась в сосуде, состояние животных было более тяжелым, явления асфиксии наступали раньше и проходили тяжелее. Полученные результаты приведены также в табл. 1.

Таблица 1

Относительная активность различных участков мозга и камерной влаги крыс в процентах

	Передний мозг	Моз- жечок	Гипотала- мус	Гипо- физ	Камерная влага
I серия	41	50	74	760	105
II серия	18	31	41	725	52
Контроль к I и II сериям	21	28	40	700	53
III серия					
Асфиксия с накопл. в сре- де CO_2	6,8	7,7	13,5	129	40
Асфиксия без накопл. в среде CO_2	14,5	21,4	44	464	67
Контроль к III серии	21	28	40	700	53

Как видно, при асфиксии с накоплением в среде CO_2 относительная активность различных участков мозга оказалась сниженной в несколько раз. В опытах, в которых CO_2 не накапливалась в среде, также отмечалось снижение количества P^{32} в мозгу, но это снижение выражено гораздо меньше.

Интересно, что камерная влага в отношении содержания P^{32} резко отличается от мозга. Относительная активность камерной влаги при асфиксии (как с CO_2 в среде, так и без нее) колеблется в очень незначительных пределах, и в этих колебаниях нет определенной направленности.

Таким образом, асфиксия приводит к значительному понижению проницаемости гемато-энцефалического барьера для P^{32} , что следует поставить в связь с неизбежно возникающими при этом нарушениями обмена веществ в мозговой ткани.

Имеется существенная разница между опытами с накоплением и без накопления в среде углекислоты. В случае асфиксии с накоплением CO_2 в замкнутом пространстве проницаемость барьера снижается в гораздо большей степени, чем в случае, когда выдыхаемая углекислота не накапливалась в среде, а поглощалась щелочью. Это можно поставить в связь с тем, что кроме снижения уровня обменных процессов, которое наблюдается при недостатке кислорода ($^{10-12}$), избыток CO_2 вызывает еще большее снижение потребления кислорода мозгом ($^{13-15}$). К тому же такое резкое уменьшение поступления кислого фосфатного иона в мозг может зависеть от наличия в организме газового ацидоза при асфиксии с накоплением в камере углекислоты.

Исследования Э. Л. Ромель и К. А. Герчиковой (16) показали, что при асфиксии проницаемость ГЭБ для фосфора снижается; что же касается веществ, не принимающих участия в метаболизме, то для них проницаемость при асфиксии увеличивается. Такие же данные об избирательной проницаемости ГЭБ для различных веществ имеются и в работах Л. С. Штерн (17).

Одесский государственный медицинский институт
им. Н. И. Пирогова

Поступило
20 VIII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ З. Н. Шмидт, ДАН, 126, № 3, 696 (1959). ² W. Reichardt, Kernenergie, 2, Н. 2, 121 (1959). ³ Н. В. Баланина, Бюлл. эксп. биол. и мед., 22, 4, 12 (1946). ⁴ Т. Вроман, The Permeability of the Cerebrospinal Vessels in Normal and Pathological Conditions, Copenhagen, 1945. ⁵ Н. Н. Зайко, Первая Украинская конфер. патофизиол. 3—6 июля 1959, Тез. докл., 1959, стр. 74. ⁶ А. А. Смирнов, ДАН, 90, № 4, 631 (1953). ⁷ Д. А. Четвериков, ДАН, 90, № 5, 843 (1953). ⁸ А. П. Доценко, ДАН, 120, № 3, 673 (1958). ⁹ F. Roeder, P^{32} in Nervensystem. Der Phosphataustausch des Nervensystems untersucht mit Hilfe der Isotopenmethode. Göttingen, Mesterschmidt, 1948. ¹⁰ П. М. Альбицкий, Изв. Военно-мед. акад., 22 (1911). ¹¹ В. А. Неговский, Сборн. Гипоксия, Киев, 1949, стр. 63. ¹² Е. М. Смирнская, Арх. патол., 13, № 1, 48 (1951). ¹³ В. С. Шапот, Усп. совр. биол., 34, 2(5), 244 (1952). ¹⁴ А. Е. Гурвич, М. Н. Ливанов, Бюлл. эксп. биол. и мед., 25, 3 (1948). ¹⁵ П. Ф. Минаев, Г. П. Курохтина, Укр. биохим. журн., 21, 369 (1949). ¹⁶ К. А. Герчикова, Э. Л. Ромель, Сборн. тр. Инст. физиол., 1934, стр. 191, 122. ¹⁷ Л. С. Штерн, Сборн. Гемато-энцефалический барьер, 1935, стр. 357, 532.

ПАРАЗИТОЛОГИЯ

Е. М. КАРМАНОВА

К РАСШИФРОВКЕ ЦИКЛА РАЗВИТИЯ НЕМАТОДЫ
DIOSTOPHYME RENALE (GOEZE, 1782) — ПАРАЗИТА ПОЧЕК
ХИЩНЫХ МЛЕКОПИТАЮЩИХ И ЧЕЛОВЕКА

(Представлено академиком К. И. Скрябиным 21 III 1960)

Нематода *Diostophyme renale* нормально паразитирует в почках различных *carnivora* и человека. Попытки экспериментально заразить животных этим видом нематоды предпринимались неоднократно. Чуреа, скармливая язей (*Leuciscus idus*) четырем щенкам, получил экспериментальное заражение одного из них диоктофимозом. Вудхед⁽⁶⁾ и Хальберг⁽⁵⁾ успешно заражали хорьков (*Mustela putorius*) инвазионными личинками *D. renale*, собранными из цист брыжейки северо-американских рыб — *Ameiurus melas*, *A. natalis*. Благодаря этим экспериментам укрепилось мнение о том, что развитие *D. renale* идет с участием двух облигатных промежуточных хозяев, из которых вторым является рыба.

Занимаясь изучением биологии *D. renale*, мы придерживались прежде всего такого воззрения, что развитие этого гельминта должно протекать по такому биологическому типу, который не может резко отклоняться от развития других нематод подотряда *Diostophymata*. Согласно нашей рабочей гипотезе^(2,3) нематода *D. renale* должна развиваться при участии только одного промежуточного хозяина, которым, по аналогии с нематодой *Hystrichis tricolor*^(1,4), должен быть малощетинковый червь.

Что касается дополнительного или, как его многие именуют, второго промежуточного хозяина, то его участие в биологическом цикле *D. renale* не обязательно. В этом заключается наше принципиальное расхождение с Вудхедом, по мнению которого для *D. renale* свойствен особый цикл развития с участием своеобразной личинки «типа гордиус». По его данным личинка первой стадии *D. renale*, попав с яйцом в кишечник малощетинковых червей из рода *Cambarnicola* (сем. *Branchiobdellidae*), обитающих в жаберной полости раков, покидает оболочку яйца и проникает в полость тела промежуточного хозяина, где вскоре линяет. Личинка второй стадии *D. renale* морфологически якобы напоминает личинку гордиид. Будучи проглочена рыбой вместе с хозяином, личинка мигрирует в полость тела и инцистируется обычно на мезентерии. Внутри капсулы личинка растет и линяет, превращаясь в личинку третьей стадии, для которой также характерен гордиоидный тип строения, а затем уже в нематодовидную личинку четвертой стадии, являющуюся инвазионной для дефинитивного хозяина.

Указанный путь развития *D. renale* нарисован Вудхедом на основании наблюдений над естественно зараженными животными, но экспериментально не подтвержден. Ему удалось наблюдать лишь выход из яйца личинки первой стадии в кишечнике олигохеты.

При сопоставлении приведенных данных Вудхеда с результатами расшифрованного нами биологического цикла *Hystrichis tricolor* у нас возникло предположение, что участие рыб в биологическом цикле *D. renale* не обязательно и что они играют роль не второго промежуточного, а резервуарного хозяина.

В настоящее время выдвинутая нами гипотеза получила полное экспериментальное подтверждение. Материалом для заражения собак в наших опытах послужили инвазионные личинки *D. genale*, которые были обнаружены нами в малощетинковых червях *Lumbriculus variegatus* (сем. Lumbriculidae). Эти черви были собраны в очаге естественного диоктофимоза в районе озера Байсара, расположенного в Кызыл-Ордынской области Казахской ССР. Личинки, локализовавшиеся в брюшном кровеносном сосуде этих хозяев, хорошо видны с его брюшной стороны. Морфологически они сходны с личинками *D. genale*, обнаруженными у рыб^(5, 6).

В наших экспериментах олигохеты с инвазионными личинками *D. genale* скормились подопытным собакам.

Опыт I. Трехмесячный щенок последовательно получил шесть инвазионных личинок *D. genale*. Животному на голодный желудок принудительно было задано две личинки *D. genale*. Через 50 мин. у щенка началась рвота, продолжавшаяся в течение 2 час. с интервалами от 10 до 40 мин. Затем щенок получил небольшое количество корма. Следующая личинка была задана животному на кусочке корма через 1 ч. 40 мин. Рвоты не наблюдалось. Через сутки собаке задали еще три личинки. Вначале было скормлено две личинки, и через 1 ч. 40 мин. третья личинка. Рвоты также не наблюдалось. Вскрытие собаки произведено через 62 дня после первого заражения. В брюшной полости ее между диафрагмой и правой долей печени обнаружено два экземпляра *D. genale*. С той же стороны под печенью, свернувшись, располагались еще четыре нематоды. Все они были ярко-розового цвета. Таким образом, из шести личинок, заданных щенку, развились шесть нематод: три самки и три самца. Самки имели 32,0—40,0 см в длину, самцы 23,5—27,5 см. Нематоды имели вид взрослых паразитов, но еще были не половозрелыми.

Опыт II. Собаке в возрасте 4 лет было задано шесть личинок *D. genale*. Первая личинка была скормлена животному на голодный желудок с кусочками корма. Через 30 мин. было задано еще 2 личинки. Спустя 15 мин. после последнего скормливания личинок у собаки началась рвота, которая продолжалась в течение часа с интервалами в 10—30 мин. Вскоре собака получила немного корма, после чего, через час, была задана еще одна личинка. Собака испытывала жажду, рвота не повторилась. На следующий день собаке задали еще 2 личинки, которые она заглотила вместе с водой во время питья.

После заражения собаки 6 личинками, периодически проводилось исследование ее мочи на наличие яиц *D. genale*. Через 138 дней после первого скормливания личинок в моче собаки были обнаружены яйца *D. genale*. Через 156 дней после заражения собака была вскрыта. В брюшной полости животного, с правой стороны, между стенкой тела и петлями кишечника обнаружена самка *D. genale* длиной 97,2 см. Поблизости от нее располагались два самца. Третий самец локализовался на верхней части средней доли печени. Размер самцов колебался от 39,6 до 44,3 см. В правой почке обнаружена одна самка, длиной 107 см.

В результате этих опытов из 12 личинок, скормленных двум собакам, выжило 11 экземпляров *D. genale*.

В настоящее время нами продолжают работы по детальному изучению стадий развития *D. genale* в организме промежуточного хозяина, а также пути миграции этой нематоды в организме дефинитивного хозяина.

Лаборатория гельминтологии
Академии наук СССР

Поступило
20 III 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. М. Карманова, ДАН, **111**, 245 (1956). ² Е. М. Карманова, Сборн. Работы по гельминтологии к 80-летию академика К. И. Скрябина, 1958, стр. 148.
³ Е. М. Карманова, ДАН, **127**, 1317 (1959). ⁴ Е. М. Карманова, Тр. гельминт. лаб. АН СССР, **9**, 113 (1959). ⁵ C. W. Hallberg, Trans. Am. Micr. Soc., **72**, № 4, 351 (1953). ⁶ A. E. Woodhead Trans. Am. Micr. Soc., **69** № 1, 21 (1950).